

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-001850

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

B41N 1/14  
B41C 1/055  
G03F 7/004

(21)Application number : 06-104321

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI MOTOAKI  
KURIHARA MASAOKI

(30)Priority

Priority number : 05117589 Priority date : 22.04.1993 Priority country : JP

## (54) NOVEL THERMAL DIRECT PLANOGRAPHIC BASE PLATE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermal direct planographic base plate requiring no development and having high printing durability without requiring a plate making apparatus large-scale from the aspect of a structure, a size and cost.

CONSTITUTION: In a thermal direct planographic printing base plate consisting of a support and a hydrophilic layer, the hydrophilic layer is constituted of at least a microencapsulated oleophilic component having a reactive functional group, a three-dimensionally crosslinked hydrophilic binder polymer and a photo- reaction initiator and the oleophilic component is a compd. having a group capable of performing thermal reaction and photo-reaction or a compd. performing thermal reaction and photo-reaction. The capsule of the image part printed by a thermal head or laser is destructed by heat and, at the same time, the oleophilic component is reacted with the binder polymer and, thereafter, by irradiating a printing surface with active light, the reaction of the photo-reactive functional group brought about by the excited photo-reaction initiator advances and a stronger image part is formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3206297

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the Taira version original edition which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. It has the functional group which three-dimensions bridge formation of this binder polymer is carried out, and can form the oleophilic component and chemical bond in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is a compound which has the hydrophilic binder polymer after a thermal runaway of a capsule, and the reactant functional group which can react. And this reactant functional group is the sensible-heat direct Taira version original edition characterized by being the compound which has the radical which can react heat and the photoreaction, or a compound containing both a thermal reaction nature functional group and a photoreaction nature functional group.

[Claim 2] The sensible-heat direct Taira version original edition according to claim 1 characterized by a photoreaction initiator and an oleophilic component existing in the same microcapsule.

[Claim 3] Claim 1, the sensible-heat direct Taira version original edition of two publications which are characterized by a sensitizer containing in a hydrophilic layer.

[Claim 4] It is the Taira version original edition which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. It has the functional group which three-dimensions bridge formation of this binder polymer is carried out, and can form the oleophilic component and chemical bond in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is a compound which has the hydrophilic binder polymer after a thermal runaway of a capsule, and the reactant functional group which can react. And this reactant functional group is the platemaking approach characterized by printing in heat mode to the sensible-heat direct Taira version original edition characterized by being the compound which has the radical which can react heat and the photoreaction, or a compound containing both a thermal reaction nature functional group and a photoreaction nature functional group, and subsequently irradiating an activity beam of light.

[Claim 5] It is the charge of a sensible-heat Taira plate which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. This hydrophilic binder polymer has the functional group which can carry out three-dimensions bridge formation, and the functional group in which a capsule carries out an after [ destruction ] chemical bond to the oleophilic component in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is a charge of a sensible-heat Taira plate which has the functional group which carries out a chemical bond to the hydrophilic binder polymer after capsule destruction.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the sensible-heat direct Taira version original edition which was excellent in print durability with development needlessness, and its platemaking approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Along with the spread of computers, the platemaking approach of the various Taira versions is proposed with the plate configuration. Although the approach which creates a positive or a negative film from the block copy, and can be burned on the lithography original edition is generally performed from the practical use side. The electrophotography version and silver salt phototype which are directly engraved from the block copy through this film. The so-called computer two plate (CPT) type printed and engraved by laser or the thermal head to a direct plate of Taira plate has come [ or ] to appear, without visible-image-izing printing image information edited and created by the electronic typesetting and DTP. Although these are not put in practical use yet, since rationalization and shortening of a platemaking process, and the cost-of-materials reduction especially of a CPT type are attained, it is expected very much in fields, such as newspaper manufacture which CTS-ization completed.

[0003] As this CPT plate, the plate engraved with photosensitivity, thermosensitive, or electrical energy is known. The plate of a photosensitive type applies ingredients, such as an organic semiconductor, a silver salt + photopolymer system, and a high sensitivity photopolymer, with Ar laser, semiconductor laser, etc., printing by optical exposure is performed, and is developed succeeding and engraved. However, the manufacturing installation of these plates is large-sized and expensive, and its version price is also comparatively high-priced compared with the conventional PS plate. Therefore, these plates and a platemaking process have not resulted in utilization. Furthermore, these also have the problem of abandonment processing of a developer. In addition, although there is silver salt phototype for implant printing, since print durability is low, it is used only for implant printing.

[0004] Moreover, although the plates (Europe public presentation official report No. 200,488 etc.) engraved with electrical energy were known, platemaking equipment became large-scale, and these had some which lack in versatility in order to engrave on a printing printing cylinder in inside. The thermosensitive type plate is partly developed by implant printing applications including in-house printing. The plate which the thermofusion resin and thermoplastics which the sensible-heat layer was made to distribute are fused [ plate ] by heat printing to JP,63-64747,A and JP,1-113290,A, and changes a heating unit from a hydrophilic property to oleophilic — the United States patent official reports 4,034, and 183 — said — the plate which carries out laser radiation of the hydrophilic polymer prepared on the base material to 4,063,949, loses a hydrophilic radical, and is converted into oleophilic is indicated respectively.

[0005] Moreover, the microencapsulated thermofusion matter is applied to a base material, after microencapsulating the type (JP,3-108588,A) in which a heating unit is changed to oleophilic, and the thermofusion matter, it applies with silicon resin, and the type (JP,5-8575,A) which a heating unit is changed to oleophilic and prints it without dampening water is known. However, no microencapsulated thermofusion matter has reactivity. A plate called the types (JP,3-53991,A etc.) which use block isocyanate as an oleophilic component with an active hydrogen content binder polymer on the base material which has a hydrophilic front face, punch after printing the type (JP,62-164596,A, 62-164049 official report) and the upper thermofusion layer which carry out washing removal of the non-printing part, and expose a lower layer hydrophilic layer (or lipophilic layer), and its platemaking approach are also well-known.

[0006] The types (the United States patent official report 3,964,389, JP,1-209135,A, 3-53991 official report, etc.) which heat oily matter on a base material and are imprinted on a hydrophilic front face on the other hand, in addition the charge of a plate which a sulfonic group is introduced into the sheet of polyolefine, it prints by the thermal head, and the surface concentration of a sulfonic group is reduced, and forms the image section are also well-known (United States patent official report 4,965,322).

[0007] Furthermore, although the charge of a straight-writing type Taira plate which forms the image section in the front face of a hydrophilic layer with external means, such as ink jet and a toner imprint, is in one of the direct mold lithography ingredients, the thermofusion nature matter of non-reactivity which microencapsulated in this is applied, and the plate of the straight-writing mold which prepares a toner acceptance layer by heating printing is also known (JP,62-1587,A). It does not become the printing version only after fixing an oleophilic toner etc. in the formed toner acceptance layer, and the image section is not formed after printing. Each plate for the thermosensitive lithography of these former was deficient in print durability, or since it was lacking in oleophilic, the application had limitation

and many were what requires wet development in the platemaking process.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As above, in respect of the cost of the version engine performance, platemaking equipment, platemaking workability or a plate, or platemaking and equipment, in [ carrying out on commercial level ], as for the technique to precede, the problem was. Then, this invention aims at solving the above-mentioned trouble of the conventional direct mold offset plate. That is, the purpose of this invention is supplying the lithography original edition with which high print durability and the lithography version of high dimensional accuracy are obtained by the low price. Still more nearly another purpose is offering the lithography original edition which can be engraved even if there is no required development process of waste treatment, such as a developer, and it does not use the large-scale and expensive platemaking equipment of dedication in a platemaking process.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is the Taira version original edition which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. It has the functional group which three-dimensions bridge formation of this binder polymer is carried out, and can form the oleophilic component and chemical bond in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is a compound which has the hydrophilic binder polymer after a thermal runaway of a capsule, and the reactant functional group which can react. And this reactant functional group is involved in the sensible-heat direct Taira version original edition which is the compound which has the radical which can react heat and the photoreaction, or a compound containing both a thermal reaction nature functional group and a photoreaction nature functional group.

[0010] Moreover, this invention is the Taira version original edition which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. It has the functional group which three-dimensions bridge formation of this binder polymer is carried out, and can form the oleophilic component and chemical bond in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is a compound which has the hydrophilic binder polymer after a thermal runaway of a capsule, and the reactant functional group which can react. And this reactant functional group is involved in the platemaking approach which prints in heat mode to the sensible-heat direct Taira version original edition characterized by being the compound which has the radical which can react heat and the photoreaction, or a compound containing both a thermal reaction nature functional group and a photoreaction nature functional group, and subsequently irradiates an activity beam of light.

[0011] Furthermore, this invention is a charge of a sensible-heat Taira plate which consists of the hydrophilic layers and base materials containing the oleophilic component and the hydrophilic binder polymer which are converted into the image section with heat, and which were microencapsulated, and a photoreaction initiator. This hydrophilic binder polymer has the functional group which can carry out three-dimensions bridge formation, and the functional group in which a capsule carries out an after [ destruction ] chemical bond to the oleophilic component in this microcapsule. The oleophilic component in this microcapsule is involved in the charge of a sensible-heat Taira plate which has the functional group which carries out a chemical bond to the hydrophilic binder polymer after capsule destruction.

[0012] In the sensible-heat direct Taira version original edition of this invention, although a hydrophilic binder polymer constitutes the \*\*\*\* non-image section for ink, it needs to have the three-dimensions structure of cross linkage. By considering as the three-dimensions structure of cross linkage, without swelling with dampening water, a hydrophilic layer maintains bond strength with a base material, and the mechanical physical properties of a hydrophilic layer, and shows high print durability. The three-dimensions structure of cross linkage is formed before platemaking, or should just be formed after printing, coincidence, or printing. When damaging at the time of handling and printing by prevention and the thermal head, it is desirable to have finished forming the three-dimensions structure of cross linkage before platemaking from a viewpoint which prevents adhesion in the thermal head of the hydrophilic layer component which carried out thermofusion. A hydrophilic binder polymer can use before platemaking what has not taken the three-dimensions structure of cross linkage as a charge of the Taira plate.

[0013] With the hydrophilic binder polymer which has the three-dimensions structure of cross linkage as used in the field of this invention To the polymer which consisted of carbon-carbon bondings, as a side chain A carboxyl group, The amino group, a phosphoric-acid radical, sulfonic acid groups or these salts, a hydroxyl group, Hydrophilic functional groups, such as an amide group and a polyoxyethylene radical, one or more kinds and the mesh-sized polymer to contain [ two or more ], Any of a carbon atom and carbon-carbon bonding they are at least Or the oxygen more than a kind, To the polymer connected with nitrogen, sulfur, and the hetero atom that consists of Lynn, or its side chain, a carboxyl group, They are one or more kinds and the mesh-sized polymer to contain [ two or more ] about hydrophilic functional groups, such as the amino group, a phosphoric-acid radical, sulfonic acid groups or these salts, a hydroxyl group, an amide group, and a polyoxyethylene radical.

[0014] Specifically, polymers, such as a Pori (meta) acrylate system, a polyoxyalkylene series, a polyurethane system, an epoxy ring breakage addition polymerization system, the Pori (meta) acrylic-acid system, the Pori (meta) acrylamide system, a polyester system, a polyamide system, a polyamine system, a polyvinyl system, a polysaccharide system, or its multicomputer system, can be illustrated. inside — the side chain of a segment — a hydroxyl group, a carboxyl group or its alkali-metal salt, the amino group or its hydrogen halide salt, a sulfonic group

or its amine, an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, or an amide group — or what repeats and has what combined these, and the thing which piles up and has a polyoxyethylene radical further in a part of these hydrophilic functional groups and principal chain segments have a highly desirable hydrophilic property. Since not only a hydrophilic property but the print durability of the non-image section improves, what has a urethane bond or urea association in the principal chain or side chain of a hydrophilic binder polymer in addition to these is still more desirable.

[0015] What is necessary is just to ask for the rate in the polymer of the above-mentioned hydrophilic functional group suitably experimentally by the approach of indicating below about each sample according to the class of the above-mentioned principal chain segment, and the class of hydrophilic functional group to be used. Namely, the hydrophilic property of the hydrophilic binder polymer of this invention The printing trial which indicates in the example the hydrophilic binder polymer which constructed the bridge on the base material is performed. The existence of adhesion of ink in a print sheet, or the reflection density difference (for example, the Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. make —) of the form of the non-image section before and behind printing Whether measurement estimates with the reflection density plan DM 400, or kerosine adheres to a sample by the water middle oil drop method contact angle measuring method (for example, the contact angle meter made from consonance interface science, form CA-A) using water-kerosine estimates.

[0016] When the former approach estimates, it observes with the naked eye, and if ink dirt does not have private seals, and it accepts, good and the case where suppose that it is improper or the difference of the form reflection density of the non-image section after printing and the form reflection density before printing exceeds good and 0.02 or less for 0.02 will be made improper. When the latter approach estimates, for the printing versions which use hypoviscosity ink like newspaper printing, it is required for this contact angle of a sample to be larger than about 150 degrees, and 160 more degrees or more are desirable. For the printing versions which use the hyperviscous ink used after scouring before printing, it is required to be larger than about 135 degrees.

[0017] The hydrophilic binder polymer of this invention may contain the component of various others mentioned later if needed. The example of a hydrophilic binder polymer in which three-dimensions bridge formation of this invention was carried out is illustrated below.

[0018] An acrylic acid or its alkali, an amine salt, an itaconic acid, or its alkali, (Meta) An amine salt, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), N-mono-methylol (meta) acrylamide, N-dimethylol (meta) acrylamide, 3-vinyl propionic acid or its alkali, an amine salt, vinyl sulfonic acid, or its alkali, An amine salt, 2-sulfoethyl (meta) acrylate, polyoxy-ethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, acid phosphoxy polyoxy ethylene glycol mono(metha)acrylate, Hydroxyl groups, such as allylamine or its halide acid salt, a carboxyl group, or its salt, A hydrophilic gay or a copolymer is compounded using a kind at least out of the hydrophilic monomer which has hydrophilic radicals, such as a sulfonic group or its salt, a phosphoric acid or its salt, an amide group, an amino group, and a ether group.

[0019] These functional groups are used for the hydroxyl group in a hydrophilic polymer, a carboxyl group, the amino group or its salt, and the hydrophilic binder polymer that has a functional group called an epoxy group, and it obtains the partial saturation radical content polymer which introduced ring formation radicals, such as ethylene addition polymerization nature partial saturation radicals, such as a vinyl group, an allyl group, and an acrylic (meta) radical, or a cinnamoyl radical, the Singh Nami Liden radical, a cyano thinner millimeter DIN radical, and p-phenylene diacrylate radical. As occasion demands, this partial saturation radical, monofunctional and polyfunctional monomer which may be copolymerized, the below-mentioned polymerization initiator, and other below-mentioned components are added, it dissolves in a suitable solvent, and a dope is adjusted to this. This is coated on a base material and three-dimensions bridge formation is carried out to serve both as desiccation after desiccation.

[0020] Add in the above-mentioned active hydrogen non-containing solvent, and the hydrophilic binder polymer containing active hydrogen, such as a hydroxyl group, an amino group, and a carboxyl group, prepares a dope, applies it to a base material, is made to react to serve both as desiccation after desiccation with an isocyanate compound or a block poly isocyanate compound, and other below-mentioned components, and carries out three-dimensions bridge formation.

[0021] The monomer which has carboxyl groups, such as glycidyl groups, such as glycidyl (meta) acrylate, and an acrylic acid (meta), for the copolymerization component of a hydrophilic binder polymer can be used together. The hydrophilic binder polymer which has a glycidyl group alpha as a cross linking agent, such as 1, 2-ethane dicarboxylic acid, and an adipic acid, omega-alkane, or alkene dicarboxylic acid, Polycarboxylic acid, such as 1, 2, 3-propane tricarboxylic acid, and trimellitic acid, 1, 2-ethane diamine, diethylenediamine, diethylenetriamine, alpha, omega-screw -(3-aminopropyl)- Polyamine compound, such as the polyethylene GURIKORU ether, Ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, Three-dimensions bridge formation can be carried out using ring opening reaction with these using polyhydroxy compounds, such as oligoalkylene, such as tetraethylene glycol, or a polyalkylene glycol, trimethylol propane, a glycerol, a PENTA ERIS toll, and a sorbitol.

[0022] Three-dimensions bridge formation of the hydrophilic binder polymer which has a carboxyl group and an amino group can be carried out as a cross linking agent using the epoxy ring opening reaction which used the Pori epoxy compounds, such as ethylene or propylene glycol diglycidyl ether, polyethylene or polypropylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, and trimethylol propane triglycidyl ETURU.

[0023] The hydroxyl group which these contain can be used for the hydrophilic binder polymer which made the base polysaccharide, such as a cellulosic, polyvinyl, alcohol or its partial saponification object, a glycidol gay, a copolymer,

or these, it can introduce the above-mentioned functional group which can carry out crosslinking reaction, and can bring about the three-dimensions structure of cross linkage by the above-mentioned approach.

[0024] Three-dimensions bridge formation can be carried out by the above-mentioned approach using the polymer which introduced the ethylene addition polymerization nature partial saturation radical or the ring formation radical into the hydrophilic polyurethane precursor which compounded a hydroxyl group or amino groups, such as polyoxy ethylene glycol, from the polyol or polyamine contained at the polymer end, and the poly isocyanates, such as 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate.

[0025] When the compounded hydrophilic polyurethane precursor has an isocyanate radical end Glycerol monochrome (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, The compound which has active hydrogen, such as 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, N-mono-methylol (meta) acrylamide, N-dimethylol (meta) AKURIRIRU amide, an acrylic acid (meta), cinnamic acid, and styryl carbinol, Or when it has a hydroxyl group or an amino-group end, it is made to react with an acrylic acid (meta), glycidyl (meta) acrylate, 2-isocyanato ethyl (meta) acrylate, etc.

[0026] After applying polybasic acid, polyol and polybasic acid, and polyamine, three-dimensions bridge formation may be made to form with heating, or the hydrophilic binder polymer which is made to carry out three-dimensions bridge formation of the water-soluble colloidal formation compounds, such as casein, GRU, and gelatin, with heating, and has the network structure may be formed.

[0027] Furthermore, there is also the approach of forming the hydrophilic binder polymer which carried out three-dimensions bridge formation at the reaction of hydroxyl groups, such as polysaccharide, such as the gay or copolymer compounded from hydroxyl-group content monomers and allylamines, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and vinyl alcohol, partial saponification polyvinyl alcohol, and a cellulosic, a glycidol gay, or a copolymer, an amino-group content hydrophilic-property polymer, and the polybasic acid anhydride that has two or more acid anhydrous radicals in a monad.

[0028] As a polybasic acid anhydride, it is ethylene glycol. Screw Anhydro Trimellitate, Glycerol Tris Anhydrotrimellitate, 1, 3, 3a, 4, 5, 9b Hexahydro -5 -(tetrahydro - 2, 5-dioxo-3-furanyl)- The [1 and 2-naphth C] furan -1, 3-dione, 3, 3', 4, and 4' - diphenylsulfone tetra-cull acid 2 anhydride, 1, 2 and 3, 4-butane tetracarboxylic dianhydride, etc. can be illustrated.

[0029] After dissolving or distributing in a solvent active hydrogen content compounds, such as polyurethane, polyamine, or polyol which left the isocyanate radical to the end, and other below-mentioned components, applying to a base material and removing a solvent, at the temperature which a microcapsule does not destroy, curing can be carried out and three-dimensions bridge formation can be carried out. In this case, what is necessary is just to give a hydrophilic property by introducing a hydrophilic functional group into either polyurethane or an active hydrogen content compound both segments, and a side chain. What is necessary is just to choose suitably from the above-mentioned publications as the segment which discovers a hydrophilic property, and a functional group.

[0030] As a poly isocyanate compound which can be used, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, bicyclo heptane tri-isocyanate, etc. can be illustrated.

[0031] It may be desirable at the time of the handling before and behind a spreading process to block an isocyanate radical by the well-known approach for the purpose of preventing an isocyanate radical changing (mask-izing). For example, according to \*\*\*\*\* (1974) written by Keiji Iwata "plastic material lecture \*\* polyurethane resin", page 51-work [ 52 and Keiji Iwata ] "polyurethane resin handbook" \*\*\*\*\* (1987), pages 98, 419, 423, and 499, etc., sodium hydrogen sulfite, aromatic series secondary amine, the 3rd class alcohol, an amide, a phenol, a lactam, a heterocyclic compound, ketoxime, etc. can be used. Isocyanate regenerating temperature is low temperature, and the thing of a hydrophilic property is desirable, for example, sodium hydrogen sulfite is raised.

[0032] An addition polymerization nature partial saturation radical may be introduced for any [ the above-mentioned deblocking or ] of blocking poly isocyanate being, and you may use for strengthening of bridge formation, or a reaction with an oleophilic component. What is necessary is just to decide extent of degrees of cross linking, such as average molecular weight between bridge formation, according to the print durability demanded, although it changes with classes of segment, classes of meeting nature functional group, amounts, etc. to be used. Usually, the average molecular weight between bridge formation is set up in 500-50,000. Since there is an inclination which becomes rather weak when shorter than 500, it swells with dampening water if longer than 50,000, and print durability is spoiled, it may not be desirable. the balance top of print durability and a hydrophilic property, and 800-30,000 — further 1000 to about 10,000 are practical. The hydrophilic binder polymer of this invention may make the following monofunctional monomer and polyfunctional monomer use together.

[0033] Specifically Shinzo Yamashita, "cross linking agent handbook" TAISEI CORP. \*\* edited by Tousuke Kaneko (1981), \*\*\*\*\* written by Kiyoshi Kato "an ultraviolet curing system" (1989), The "UV-EB hardening handbook (volume on raw material)" macromolecule publication meeting edited by Kiyoshi Kato (1985), The N and N'-methylenebis acrylamide indicated by Japanese red pine \*\*\*\*\* "actual technique of new and photopolymer" CMC, the page 102-145, etc. (1987), Acryloyl morpholine, vinylpyridine, N-methyl (meta) acrylamide, (Meta) N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N and N-dimethylamino neopentyl (meta) acrylate, an N-vinyl-2-pyrrolidone, diacetone acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, the Pallas CHIREN sulfonic acid and its salt,

[0034] Methoxy triethylene glycol (meta) acrylate, methoxy tetraethylene glycol (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate (number average molecular weight 400 of PEG), Methoxy polyethylene-glycol

(meta) acrylate (number average molecular weight 1000 of PEG), Butoxy ethyl (meta) acrylate, phenoxy ethyl (meta) acrylate, Phenoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Nonylphenoxyethyl (meta) acrylate, dimethylol tricyclo DEKANJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 400 of PEG), Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 600 of PEG), Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 1000 of PEG), polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate (PPG number average molecular weight 400), [0035] 2 and 2-screw [4-(meta-chestnut ROKISHI ethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw [4-(methacryloxydiethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw [4-(meta-chestnut ROKISHI poly ethoxy) phenyl] propane or its acrylate object, beta-(meta) acryloyloxyethyl hydrogen phthalate, beta-(meth)acryloyloxy ECHIHADOROJEN succinate, polyethylene, or polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, [0036] Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Tridecyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Tetra-furfuryl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Monochrome (2-acryloyloxyethyl) acid phosphate or its methacrylic object, Glycerol monochrome or di(meth)acrylate, tris (2-acryloyloxyethyl) isocyanurate, or its methacrylic object, There are N-phenyl maleimide, N-(meta) acrylic malic acid imide, N-vinylcarbazole, a divinyl ethylene urea, a divinyl propylene urea, etc. [0037] The hydrophilic binder polymer of this invention needs to have the functional group which carries out a chemical bond to the oleophilic component in a microcapsule. When both do a chemical bond, high print durability is obtained. In order to raise print durability, it is desirable that said chemical bond takes the three-dimensions structure of cross linkage. What is necessary is to introduce the functional group which doubles with the reactant functional group of the oleophilic component mentioned later, and reacts with it into the copolymerization monomer of a hydrophilic binder polymer, or just to introduce after polymer composition, in order to make the hydrophilic binder polymer by which three-dimensions bridge formation was carried out with the oleophilic component in a microcapsule react. The quick reaction of a reaction rate is desirable, for example, the urethane-ized reaction which are the addition polymerization reaction of a partial saturation radical and a reaction of an isocyanate radical and active hydrogen, a urea-ized reaction, and the reaction of the amino group and an epoxy group can be applied. In addition, ring breakage addition reactions, such as a reaction of a carboxyl group, a hydroxyl group, the reaction of an epoxy group and an acid anhydrous radical, and a hydroxyl group, the amino group and an imino group, and the addition reaction of a partial saturation radical and a thiol can also be used. [0038] When performing three-dimensions crosslinking reaction of a hydrophilic binder polymer using an ethylene addition polymerization nature partial saturation radical, it is desirable on reaction effectiveness to use a well-known photopolymerization initiator or a thermal polymerization initiator. [0039] As a photopolymerization initiator, a benzoin, benzoin isobutyl ether, Benzoin iso-propyl ether, a benzophenone, a Michler's ketone, Xanthone, a thioxan ton, chloro xanthone, an acetophenone, A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, benzyl, 2, and 2-dimethyl-2-hydroxy acetophenone, A dimethyl ammonium bromide, (2-acryloyloxyethyl) (4-benzoyl benzyl) (4-benzoyl benzyl) Chlorination trimethylammonium, 2-(3-dimethylamino-2-hydroxy propoxy)-3, 4-dimethyl-9H-thioxan ton-9-ON Meso chloride, The 1-phenyl -1, a 2-propane dione-2-(O-benzoyl) oxime, a thiophenol, 2-benzothia ZORUCHI oar, 2-benzooxazole thiol, 2-benzimidazole thiol, a diphenyl sulfide, a DESHIRU phenyl sulfide, [0040] Di-n-butyl disulfide, a dibenzyl sulfide, dibenzoyl disulfide, diacetyl disulfide, JIBORUNIRU disulfide JIMETOKISHIKISANTOGEN disulfide, tetramethylthiurammonosulfide, tetramethyl thiuram tetrasulfide, benzyl dimethyl dithiocarbamate quinoxaline, 1, 3-dioxolane, N-lauryl pyridinium, etc. can be illustrated. What is necessary is to have absorption in the wavelength field of the light source used by the production process, and just to choose suitably what is dissolved or distributed as the solvent used in case a dope is prepared from these. Usually, what is dissolved in the solvent to be used has highly desirable reaction effectiveness. [0041] As an optical cationic initiator, there are aromatic series diazonium salt, aromatic series iodonium salt, aromatic series sulfonium salt, etc. When using this initiator, an epoxy group can also be used together as a crosslinking reaction kind. What is necessary is just to introduce an epoxy group into a hydrophilic binder polymer, using the above-mentioned epoxy group content compound as a cross linking agent or a hydrophilic binder polymer. In the case of photodimerization, various sensitizers generally well known by this reaction, such as 2-nitro fluorene and 5-nitroacenaphthene, can also be used. except for the above — work "a sensitizer" besides Katsumi Tokumaru, Chapter 2, Chapter 4, \*\*\*\*\* (1987), Kiyoshi Kato work "ultraviolet curing system" \*\*\*\*\* a page 62-147 (1989), a fine chemical, and Vol.20 The well-known polymerization initiator indicated by No 4 and 16 (1991) can also be used. [0042] An addition can be used to the active principle except the solvent in a dope in 0.01% - 20% of the weight of the range. If fewer than 0.01 % of the weight, the effectiveness of a photoinitiator will not be demonstrated, but when [ than 20% weight ] more, it may be able to stop being able to demonstrate the print durability for which attainment of the light to the interior becomes poor and asks for the self-absorption by the initiator of an activity beam of light. It is desirable to determine [ practical ] according to a presentation in the balance of the effectiveness as an initiator and the greasing of the non-image section in 0.1 - 10% of the weight of the range. As the exposure light source, well-known things, such as a metal halide lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, and a chemical lamp, can be used. When there is fear of capsule destruction of the heat from the exposure light source, it is necessary to irradiate, cooling.

[0043] As a thermal polymerization initiator, well-known things, such as peroxides, such as persulfate, such as benzoyl-peroxide, 2, and 2-azobis isobutyl nitril, potassium persulfate, sodium persulfate, and ammonium persulfate, and a persulfate-sodium hydrogensulfite, an azo compound, and a redox initiator, can be used. It must be made to react at low temperature further on the occasion of use from the one where the decomposition temperature of the below-mentioned thermal polymerization initiator used as a thermal polymerization reaction initiator of the temperature which destroys a microcapsule, or an oleophilic component is lower. Therefore, it is necessary to perform dope preparation and spreading at low temperature compared with a photopolymerization method. The amount of the thermal polymerization initiator used has 0.01 - 10% of the weight of the good range to the component except a dope solvent. If fewer than 0.01 % of the weight, the setting time will become long too much, and when [ than 10 % of the weight ] more, gelation may take place by decomposition of the thermal polymerization initiator produced during dope preparation. When it is dealt with with effectiveness and a sex is taken into consideration, it is 0.1 - 5 % of the weight preferably.

[0044] The oleophilic component of this invention does not have the reactant functional group which can carry out thermal reaction to a hydrophilic binder polymer, and when this reactant functional group is a functional group which performs only thermal reaction, it has at least one photoreaction nature functional group further. What is necessary is just to choose the reactant functional group which can carry out thermal reaction to a hydrophilic binder polymer from the thermal reaction nature functional groups indicated at the place of a hydrophilic binder polymer. The molecule configuration kind except these reactant functional groups will not be limited especially if what was hardened shows oleophilic.

[0045] There are an ethylene addition polymerization nature partial saturation radical and an epoxy group to perform thermal initiation and optical initiation reaction among these reactant functional groups. As a functional group which performs only optical initiation reaction, there is a carbon-carbon partial saturation radical which can carry out ring formation by photodimerization. As an example of combination of the reactant functional group which performs only thermal reaction, there is combination of a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, an epoxy group, a hydroxyl group, the amino group and a carboxyl group, an isocyanate radical, a hydroxyl group and the amino group, and an acid anhydride etc. Therefore, what is necessary is just to use together the reactant functional group which also performs the above-mentioned optical initiation reaction, when introducing into an oleophilic component the reactant functional group which performs only thermal reaction.

[0046] Specifically A part of the isocyanate radicals and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate in the above-mentioned poly isocyanate compound, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycerol monochrome, or di(meth)acrylate, Hydroxyl groups, such as an acrylic acid and beta-(meta) acryloyloxyethyl hydrogen succinate, (Meta) Active hydrogen content monofunctional, such as a carboxyl group, or an adduct with a polyfunctional (meta) acrylate compound, 2-isocyanato ethyl (meta) acrylate, some glycidyl groups in the above-mentioned polyfunctional glycidyl compound and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, [0047] An adduct with hydroxyl-group content monofunctional, such as some acid anhydrous radicals in an adduct with active hydrogen content monofunctional, such as hydroxyl groups, such as glycerol monochrome or di(meth)acrylate, an acrylic acid (meta), and beta-(meta) acryloyloxyethyl hydrogen succinate, and a carboxyl group, or a polyfunctional (meta) acrylate compound and the above-mentioned polybasic acid anhydride, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycerol monochrome, or di(meth)acrylate, or a polyfunctional (meta) acrylate compound etc. can be illustrated.

[0048] From that of an oleophilic component which performs thermal reaction and the photoreaction, as an example N and N'-methylenabis acrylamide, Acryloyl morpholine, vinylpyridine, N-methyl (meta) acrylamide, (Meta) - dimethyl (meta) acrylamide, and N,N, N'-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, [ N, and ] - dimethylaminoethyl (meta) acrylate, and N,N, N'-diethylaminoethyl (meta) acrylate, [ N, and ] N and N'-dimethylamino neopentyl (meta) acrylate, N-vinyl -2 pyrrolidone, Diacetone acrylamide, N-methylol (meta) AKURIRUMIDO, The Pallas CHIREN sulfonic acid, its salt, methoxy triethylene glycol (meta) acrylate, Methoxy tetraethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate (number average molecular weight 400 of PEG), methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate (number average molecular weight 1000 of PEG), [0049] Butoxy ethyl (meta) acrylate, phenoxy ethyl (meta) acrylate, Phenoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxy ethylene glycol (meta) acrylate, Phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, nonylphenoxyethyl (meta) acrylate, Dimethylol tricyclo DEKANJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 400 of PEG), Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 600 of PEG), Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate (number average molecular weight 1000 of PEG), polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate (PPG number average molecular weight 400), [0050] 2 and 2-screw [4-(meta-chestnut ROKISHI ethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw [4-(methacryloxydiethoxy) phenyl] propane, 2 and 2-screw [4-(meta-chestnut ROKISHI poly ethoxy) phenyl] propane or its acrylate object, beta-(meta) acryloyloxyethyl hydrogen phthalate, beta-(meta) acryloyloxyethyl hydrogen succinate, Polyethylene or polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, Tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, [0051] Stearyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, tetra-furfuryl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, monochrome (2-acryloyloxyethyl) acid phosphate, or its methacrylic object, Glycerol monochrome or di(meth)acrylate, tris (2-acryloyloxyethyl) isocyanurate, or its methacrylic object, Polyfunctional (meta) acrylic monomers, such as 2-isocyanato ethyl (meta) acrylate, or the combination of these



and monofunctional (meta) acrylate, Combination with the acrylate (meta) monomer containing the further above-mentioned hydrophilic radical; N-phenyl maleimide, The combination of polyfunctional allyl compounds, such as N-(meta) acrylic malic acid imide, N-vinylcarbazole, a divinyl ethylene urea, a divinyl propylene urea, and triallyl isocyanurate, or a these and a monofunctional allyl compound, [0052] Furthermore, 1, 2-polybutadiene which contain an ethylene addition polymerization nature partial saturation radical and an epoxy group in polymer molecule both ends using reactant radicals, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, and a thiol group, Liquid rubber, urethane (meta) acrylate, such as 1, 4-polybutadiene, the water addition 1, 2-polybutadiene, and an isoprene; A hydroxyl group, a carboxyl group, the amino group, etc. are used. The reactant wax with which the ethylene addition polymerization nature partial saturation radical and the epoxy group were introduced; propylene glycol Diglycidyl ether, Tripropylene glycol Diglycidyl ether, polypropylene glycol Diglycidyl ether, Neopentyl glycol Diglycidyl ether, trimethylol propane Triglycidyl ether, hydrogenation bisphenol A Polyfunctional epoxy compounds, such as diglycidyl ether, etc. can be used.

[0053] As an example of the reactant functional group which performs only photodimerization, a cinnamoyl radical, the Singh Nami Liden radical, a cyano thinner millimeter DIN radical, p-phenylene diacrylate radical, etc. can be illustrated. Since the combination of an acrylic (meta) radical and an isocyanate radical, the combination compound of an acrylic (meta) radical and a glycidyl group, and the compound that has the functional group which reacts with both heat and light run promptly and a reaction with a hydrophilic BAIDA polymer can carry out the oleophilic component comrade reaction of it further also in these, it is desirable. these oleophilic components — a room temperature — the shape of a solid-state — liquid — any are sufficient.

[0054] Capsulation of an oleophilic component can be performed according to a well-known approach given [ for example, / the ] in "new technique [ of microencapsulation ] and application development / application example" KEIKAI publication \*\*\*\* (1978) edited by the KEIKAI management educational section by interfacial polymerization, the in-situ method, the complex coacervate method, the phase separation method from an organic solution system, etc. inside — interfacial polymerization and in-situ — capsulation of the heart matter of comparatively many [ law ] is easy to carry out and is desirable. You may encapsulate with a different ingredient from an oleophilic component. The capsulation as used in the field of this invention also includes the approach of impalpable-powder-izing the solid poly isocyanate compound at a room temperature, blocking a particle front face by said blocking agent, and preventing from reacting at surrounding active hydrogen and a surrounding room temperature. make it any — it is required to emit the oleophilic component in a capsule out of a capsule with the heat in the case of printing, and to destroy the gestalt of the first capsule. For example, when an oleophilic component is emitted or this wallplate of a capsule expands, a consistency falls, and an oleophilic component penetrates a wallplate layer and may be emitted by expansion of a capsule wall, compression, melting, and chemical decomposition.

[0055] Although a capsule outer shell front face is not limited especially if the greasing of the non-image section does not occur when a microcapsule prints in the condition of having contained in the hydrophilic layer, it is desirable that it is a hydrophilic property. The size of a microcapsule has desirable an average of 5 micrometers or less for an average of 10 micrometers or less and the application of high resolution. Since image formation effectiveness will fall if the rate of an oleophilic component to the whole capsule is too low, it is desirable that it is an average of 0.01 micrometers or more.

[0056] The amount of the microencapsulated oleophilic component used is good to decide according to the print durability for which it is needed for every printing application. Usually, it is desirable the range of  $1/20 - 10/1$  and that a microcapsule / hydrophilic binder polymer weight ratio uses it in  $1/15 - 5/1$  from a viewpoint of sensibility and print durability further.

[0057] A photoreaction initiator is used for this invention in order to raise the reactivity of the oleophilic component of the image section formed after heat printing. This initiator advances the reaction of the functional group of the photoreaction nature contained in an oleophilic component by activity beam-of-light exposure. Since the microcapsule is not destroyed even if it irradiates an activity beam of light before heat printing, the image section is not formed, the above-mentioned purpose cannot be attained, and it is meaningless. By raising the reactivity of the oleophilic component of the image section according the activity beam of light after heat printing to an exposure, it becomes possible to improve the print durability of the image section sharply.

[0058] The following well-known compound can be illustrated as this photoreaction initiator. A benzophenone, xanthone, a thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-ethyl anthraquinone, an acetophenone, a TORIKURORO acetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone and 2-hydroxy-2-methyl-4'-propiohenone, Benzoin alkyl ether, 2, and 2-diethoxy acetophenone, A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, benzyl, the 1-phenyl -1, a 2-propane dione-2-(O-benzoyl) oxime, A thiophenol, 2-benzothia ZORUCHI oar, 2-benzooxazole thiol, 2-benzimidazole thiol, a diphenyl sulfide, a DESHIRU phenyl sulfide, di-n-butyl disulfide, a dibenzyl sulfide, dibenzoyl disulfide, [0059] Diacetyl disulfide, JIBORU nil disulfide, dimethoxy xantho gene disulfide, Tetramethylthiurammonosulfide, tetramethyl thiuram tetrasulfide, Benzyl dimethyl dithiocarbamate, quinoxaline, 1, 3-dioxolane, N-lauryl pyridinium, a dimethyl (4(2-acryloyloxyethyl)-benzoyl benzyl) ammonium bromide, (4-benzoyl benzyl) Chlorination trimethylammonium, 2-(3-dimethylamino-2-hydroxy propoxy)-3, 4-dimethyl-9H-thioxan ton-9-ON There is meso chloride etc.

[0060] Furthermore as an optical cationic initiator, there are aromatic series diazonium salt, aromatic series iodonium salt, aromatic series sulfonium salt, etc. Being able to use many well-known polymerization initiators besides the above, they are compendiums, such as for example, work "sensitizer" \*\*\*\*\* (1987) besides Katsumi Tokumaru, Kiyoshi Kato work "ultraviolet curing system" \*\*\*\*\* (1989), etc., a fine chemical, and Vol.20. It is indicated by magazines, such as No 4 and 16 (1991). An addition can be used in 0.01wt% - 20wt% to the

active principle except the solvent in a dope. 0. If fewer than 0.1wt%, the effectiveness of a photoinitiator will not be demonstrated, and if [ than 20wt(s)% ] more, since the case where it became impossible to demonstrate the print durability for which attainment of the light to the interior becomes poor and asks for the self-absorption by the initiator of an activity beam of light was seen, it is not desirable. It is desirable to determine [ practical ] according to a presentation in the balance of the effectiveness as an initiator and the greasing of the non-image section in 0.1wt(s)% - 10wt%.

[0061] Although this photoreaction initiator may be made to include in the same microcapsule as an oleophilic component, it may be made to distribute in a hydrophilic layer or any are sufficient, it is desirable to make it include in the same microcapsule as an oleophilic component to carry out the photoreaction efficiently. When the storage stability of an oleophilic component falls by making it include, at the time of microencapsulation of a package and an oleophilic component, it can mix to the microcapsule of a path smaller than the microcapsule which uses together well-known phenol system thermostabilizers, such as 2, a 6-G t-butyl PARAKU resol, and a PARAMETOKISHI phenol, or wraps an oleophilic component together with an oleophilic component, and can once be used for it with the gestalt of a capsule-Inn-capsule.

[0062] It is the purpose which performs three-dimensions crosslinking reaction of a hydrophilic binder polymer, and to use a photopolymerization initiator, it is required not to make this photoreaction initiator for performing the photoreaction after heat printing live together in the microcapsule which includes an oleophilic component. When making it live together, and it is made to differ from the excitation wavelength of the former photopolymerization initiator, and the excitation wavelength of the latter photoreaction initiator, the luminescence wavelength which the exposure light source uses is also changed further, respectively and optical crosslinking reaction of a hydrophilic binder polymer is performed unavoidably, it must avoid that an oleophilic component hardens in a microcapsule. The light source from which luminescence wavelength distribution differs in order to change the wavelength to be used is used, respectively, or it is pan DOPASU. What is necessary is just to take out the wavelength which changes with combination of a filter.

[0063] In the hydrophilic layer of this invention, a sensitizer can be further added as other components for the purpose of thermal runaway promotion of a capsule, and the promotion of a reaction with an oleophilic component and a hydrophilic binder polymer. By addition, improvement and the high-speed platemaking of high-sensitivity-izing of printing sensibility and print durability are attained. As this sensitizer, there are high distortion compounds, such as autooxidation nature matter, such as a nitrocellulose, a permuted cyclopropane, and cubane. The polymerization reaction catalyst of an oleophilic component can also be used as a sensitizer. If it is the ring opening reaction of an epoxy group, ring breakage catalysts, such as quarternary ammonium salt, can be illustrated. In the case of microencapsulation of the oleophilic component added at the time of dope preparation, coincidence is made to include a sensitizer or there is the approach of establishing in the middle of a base material and a hydrophilic layer together with binder resin. What is necessary is just to decide the amount used from a viewpoint of the print durability of the effectiveness of the sensitizer to be used, and the non-image section.

[0064] In laser printing, optical-thermal-conversion matter which has an absorption band can also be further used for the luminescence wavelength field of the laser to be used. As this matter, for example The Matsuoka \*\*\*\* "JOEM Handbook 2 Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers" \*\*\*\* exudation version (1990), The poly methine - system coloring matter indicated by 2.3 CMC editorial department " functionality coloring matter of the 90s development-, and commercial-scene trend" CMC (1990) of Chapter 2 (cyanine dye), There are colors, such as phthalocyanine system coloring matter, dithiol metallic complex system coloring matter, a naphthoquinone, anthraquinone system coloring matter, triphenylmethane color system coloring matter, aminium, gene MONIUMU system coloring matter, an azo system disperse dye, India aniline metal complex coloring matter, and intermolecular-mold CT coloring matter, a pigment, and coloring matter.

[0065] Specifically N-[4-[5-(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-2 and 4-PENTA dienyldiene]-3-methyl -2 and 5-cyclohexadiene-1-ylidene]-N and N-dimethylannmonium acetate, N-[4-[5-(4-dimethylamino phenyl)-3-phenyl-2-pentene-4-Inn-1-ylidene]-2 and 5-cyclohexadiene-1-ylidene]-N and N-dimethylannmonium Perchlorate, N and N-screw (4-dibutylamino phenyl)-N-[4-[N and N-screw (4-dibutylamino phenyl) amino] phenyl]-aminium Hexafluoroantimonate, The 5-amino -2, 3-dicyano -8 -(4-ethoxy phenylamino)- 1,4-naphthoquinone, [0066] N'-cyano-N -(4-diethylamino-2-methylphenyl)- 1,4-naphthoquinone diimine, 4, the 11-diamino-2-(3-methoxy butyl)-1-oxo-3-thioxo [3 and 4-pyrrolo b] anthracene -5, 10-dione, 5, 16(5H, 16H)-diaz-2-butylamino -10, 11-dithia [2 and 3-a:2'3'-JINAFUTO c]-naphthalene -1, 4-dione, Screw (dichlorobenzene -1, 2-dithiol) nickel (2:1) tetrabutylammonium, tetra-chloro phthalocyanine Aluminum chloride, a polyvinyl carbazole -2, 3-dicyano-5-nitro -1 and 4-naphthoquinone complex etc. can be illustrated.

[0067] If heated with an oleophilic component, evaporation or the matter which is easy to carry out cubical expansion can be put in with an oleophilic component into a capsule, in order to promote the thermal runaway of a microcapsule. For example, the boiling points, such as a cyclohexane, diisopropyl ether, ethyl acetate, 1,1,1-trichloroethane, ethyl methyl ketone, a tetrahydro furan, t-butanol, and isopropanol, are higher than a room temperature enough, and there are the hydrocarbon near 60-100 degree C, alcohol, the ether, ester, a ketone, and a halogenated hydrocarbon compound.

[0068] Since it will be easy to perform proof comparison if the well-known sensible-heat coloring matter which only the printing section colors is used together with an oleophilic component and visualization of the printing section is measured, it is desirable. For example, there are 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, a leuco color called bisphenol A, pulverized combination of a developer. The sensible-heat coloring matter currently indicated by

compendiums, such as editing "coloring matter handbook" \*\*\*\*\* (1986) besides the Ogawara \*\*, can be used. The hydrophilic binder polymer and oleophilic component which are used for the purpose of adjustment of a hydrophilic property, and the non-reactivity hydrophilic-property polymer which does not react may be added in a hydrophilic layer in the range which does not spoil print durability.

[0069] When printing by the thermal head, well-known compounds, such as a calcium carbonate, a silica, a zinc oxide, titanium oxide, a kaolin, a baking kaolin, hydrated halloysite, alumina sol, the diatom earth, and talc, can be added as an absorbent of melt in order to prevent that the melt produced with heating adheres to a thermal head. Furthermore, it can serve as the adhesion prevention when piling up a version and a version on the slipping disposition of a version, and little addition of the lubricant of ordinary temperature solid-states, such as stearin acid, a myristic acid, dilauryl thiodipropionate, octadecanamide, and zinc stearate, can be carried out at a hydrophilic layer.

[0070] The base material used for this invention takes into consideration the engine performance and cost which are required of the printing field, and should just choose them from a well-known ingredient. When using with the printing machine with which the wearing method to a printing cylinder is done according to the metal base material when the high dimensional accuracy of multicolored printing is required, metal base materials, such as aluminum and a product made from steel, are desirable. When process printing is not carried out but high print durability is required, paper, a synthetic paper, a waterproofing resin lamination, or a coat paper base material can be used for plastics base materials, such as polyester, and the field as which low cost is required further. What performed own surface treatment of a base material for adhesive improvement with the ingredient in contact with a base material may be used. As an example of this surface preparation, in the case of an aluminum sheet, various polishing processings and anodizing occur, and when it is a sheet plastic, there are corona discharge treatment, blasting processing, etc.

[0071] An adhesives layer can be prepared on a base material if needed [, such as print durability, ]. It prepares an adhesives layer, when you generally need high print durability. It is necessary to set adhesives by the hydrophilic layer component and the base material to be used, and to choose and design them. Adhesives, such as acrylic of a publication, an urethane system, a cellulose system, and an epoxy system, can be used for the Yamada \*\*\*\*\* "encyclopedia of adhesion and adhesion" \*\*\*\*\* (1986), \*\*\*\*\* (1980) for Japanese adhesion associations "an adhesion handbook", etc.

[0072] The sensible-heat Taira version original edition of this invention can be manufactured by the following approaches. The coating liquid (dope) which a paint shaker, a ball mill, an ultrasonic homogenizer, etc. are sufficient as, distributed, and was obtained with the solvent which chose the above-mentioned component according to the bridge formation approach of the class and a hydrophilic binder polymer is apply on a base material by the doctor blade method, the bar coat method, the roll coat method, etc., it dries, and a sensible heat lithography ingredient is obtain. When using the component containing an ethylene addition polymerization nature partial saturation radical, if it is the storage stability top need, the above-mentioned well-known thermostabilizer may be added in 0.01 - 5% of range in a dope.

[0073] Alcohols as a dope solvent, such as water, ethanol, isopropanol, and n-butanol, Ketones, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, diethylene-glycol diethyl ETHERU, Diisopropyl ether, dioxane, a tetrahydro furan, ether called a diethylene glycol, Aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as ethyl acetate, ester called butyl acetate, toluene, and a xylene, n-hexane, and a decalin, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, acetoneitriles, or these partially aromatic solvents can be used.

[0074] If still more nearly required, in order to carry out three-dimensions bridge formation of the hydrophilic binder polymer, an addition is heated at low temperature from the temperature which a microcapsule destroys. What is necessary is just to set the thickness of a paint film as arbitration among several micrometers - 100 micrometers. Usually, the thickness of 1-10 micrometers is desirable from the engine performance and the relation of cost. What is necessary is just to perform calender processing after spreading / desiccation, or the three-dimensions bridge formation-ized reaction of a hydrophilic binder polymer, if it is necessary to raise surface smooth nature. It is desirable to carry out after spreading / desiccation especially, if advanced smooth nature is required.

[0075] In order to engrave the sensible-heat Taira version original edition of this invention, the document and image created and edited with an electronic typesetting machine, DTP, the word processor, the personal computer, etc. are drawn and printed by the thermal head and laser, and only by subsequently irradiating an activity beam of light, no development process is performed but is completed. What is necessary is to be able to use the light source well-known about the class of activity beam of light, to double and just to choose it as the wavelength property of a photoreaction initiator or this sensitizer for initiators used together. As an example, there are \*\*, such as a chemical lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a low pressure mercury lamp, a sterilization line lamp, and a metal halide lamp. In addition, if , additional heating or heating exposure may be given at the temperature which a microcapsule does not destroy. In case the offset press is equipped and it prints, if required, after performing the usual etching processing, it can print as it is.

[0076]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to this at all. In addition, among a sentence, as long as there is no notice especially, it is the weight section which is described as the section. Moreover, calculated value a design or the brewing up one after assuming that the reaction advanced 100% has shown the average molecular weight between bridge formation.

[0077]

The example 1 of manufacture of a hydrophilic binder polymer [P-1]

The temperature up was carried out to 70 degrees C, agitating a mixed solution (2-hydroxyethyl acrylate 5.8g, 16.2g [ of acrylic acids ], and acrylamide 16.0g, dodecyl mercaptan 0.2g, and water / isopropyl alcohol (1/1-fold quantitative ratio) 100g). 2 and 2-azobis (isobutyronitrile) (Following azobisisobutironitoriru and brief sketch) 0.38g was added in this solution, and it reacted to it for 4 hours. Then, glycidyl methacrylate 6.4g, t-butyl hydroquinone 0.5g, and benzyl trimethylammonium chloride (Following BTMAC and brief sketch) 1g were added, and it reacted at 130 degrees C for 6 hours. Subsequently, an acetone is added and the polymer was settled, and it often washed, and refined, and the hydrophilic binder polymer P-1 (1.5x10<sup>4</sup>, average molecular weight between bridge formation: number average molecular weight by GPC : 0.8x10<sup>3</sup>, the water middle oil drop method contact angle of a water-kerosine system : 160 degrees or more) was obtained.

[0078]

The example 2 of manufacture of a hydrophilic binder polymer [P-2]

The temperature up was carried out to 70 degrees C, agitating the mixed solution of 2-hydroxyethyl acrylate 5.8g, 16.2g [ of acrylic acids ], and acrylamide 16.0g, dodecyl mercaptan 0.2g, and isopropyl alcohol / toluene (1/1-fold quantitative ratio) 100gr. 0.38g of azobisisobutironitoriru was added in this solution, and it reacted to it for 4 hours. Subsequently, an acetone is added and the polymer was settled, and it often washed, and refined, and the hydrophilic binder polymer P-2 (number-average-molecular-weight:1.7x10<sup>4</sup> [ by GPC ], the water middle-oil drop method contact angle of a water-kerosine system: 160 degrees or more) was obtained.

[0079]

The example 3 of manufacture of a hydrophilic binder polymer [P-3]

The mixed solution (2-hydroxyethyl acrylate 52.2g, acrylamide 35.5g, 3.6g [ of acrylic acids ], and dodecyl mercaptan 0.9g, and water / isopropyl alcohol (1/1-fold quantitative ratio) 100g) was warmed at 70 degrees C in the reactor. 1g of azobisisobutironitoriru was added to this, and it reacted to it for 5 hours. Glycidyl methacrylate 7.2g, t-butyl hydroquinone 0.5g, and BTMAC1g were added succeedingly, and it reacted at 130 degrees C for 6 hours. Subsequently, the acetone was added, it precipitated, the polymer was washed and the hydrophilic binder polymer P-3 (1.8x10<sup>4</sup>, average molecular weight between bridge formation: number average molecular weight by GPC : 1.8x10<sup>3</sup>, the water middle oil drop method contact angle of a water-kerosine system : 160 degrees or more) was obtained.

[0080]

The example 4 of manufacture of a hydrophilic binder polymer [P-4]

2-hydroxy acrylate 58g, acrylamide 35.5g, dodecyl mercaptan 0.9, and the mixed solution of 100g of water were warmed at 70 degrees C in the reactor, and 1g of azobisisobutironitoriru was added to this, and it reacted to it for 5 hours. Subsequently, the acetone was added, it precipitated, and the polymer was washed, and was refined, and the hydrophilic binder polymer P-4 (number-average-molecular-weight:1.5x10<sup>4</sup> [ by GPC ], the water middle-oil drop method contact angle of a water-kerosine system: 160 degrees or more) was obtained.

[0081]

The example 5 of manufacture of a hydrophilic binder polymer [P-5]

Acrylamide 33.8g, 1.8g [ of acrylic acids ], and 2-hydroxy acrylate 11.6g was dissolved in ethyl acetate / toluene (80/20-fold quantitative ratio) 320g. A temperature up is carried out to 45 degrees C, introducing and agitating nitrogen gas to reaction mixture, and after adding azobisisobutironitoriru0.41g melted to the 20g of the same partially aromatic solvents, 55 degrees C was made to react for 6 hours. The obtained slurry-like polymer was filtered, and washing was repeated and refined. Subsequently, this polymer 20g was dissolved in 270g of water, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, introducing Ayr. 2 of polymerization inhibitor melted to isopropyl alcohol and 6-tertiary butyl PARAKU resol (following, BHT) 0.4g, trimethyl benzyl ammonium hydroxide (following, TMBAHO) 4.8g, and glycidyl methacrylate 16.2g were added, and it reacted for 4 hours until the acid number became zero. The vacuum drying of this polymer was carried out, and the hydrophilic binder polymer P-5 (number-average-molecular-weight:1.9x10<sup>5</sup> [ by GPC ], average molecular weight between bridge formation: less than [ of the form of 1.8x10<sup>3</sup> and the non-image section / reflection density:0.01 ] and more than water middle oil drop contact angle:160 degree of a water-kerosine system) was obtained.

[0082] The example 1 of manufacture of the oleophilic component which microencapsulated [M-1]

After carrying out capping of the part for 1Eq of isocyanate radicals of Coronate L (the product made from Japanese polyurethane, 3 organic-functions isocyanate) by 2-hydroxyethyl acrylate, ground 10g of acrylic-ized isocyanate compounds which carried out desolventization and which were made into the shape of a solid-state, it was made to distribute in water / ethyl alcohol mixed solvent, and the microcapsule M-1 which is shaken with a paint shaker and by which the isocyanate radical on the front face of a particle of 0.8 micrometers of mean diameters was blocked was prepared.

[0083] The example 2 of manufacture of the oleophilic component which microencapsulated [M-2]

azobisisobutironitoriru was made into the initiator, and was agitated 70 degrees C in the toluene solvent for 3 hours, and styrene, glycidyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, and methyl methacrylate (mole ratio; 1:2:1:1) were copolymerized. It reacted until it carried out BTMAC as two mols of acrylic acids, and a catalyst, it carried out little addition of the t-butyl hydroquinone as a stabilizer at this reaction mixture and it became impossible for the epoxy group to have detected substantially. Subsequently, 0.5 mols of 2-acryloyloxyethyl isocyanates were added, and it reacted until the isocyanate radical was no longer detected.

[0084] Then, the whole reaction mixture was supplied to a lot of ethyl alcohol, and the polymer was deposited. This

was filtered, ethyl acetate washed the filtration object, and the low-molecular component was removed. After having added polymer 50g in the condition of having contained the solvent in extent which shows a fluidity, into 60 degrees C and 200g of 5% acid-treatment gelatin water solutions, having carried out emulsification distribution, adding the carboxymethyl-cellulose water solution (whenever [ etherification ] 0.6, average degree of polymerization 160) 5% in the place where the magnitude of an oil droplet became an average of 3 micrometers and making it pH5.5, it cooled at 10 degrees C. Formalin 12g was added 10%, caustic alkali of sodium adjusted to pH10 10%, and microcapsule;M-2 (mean particle diameter: 2.5 micrometers) was obtained.

[0085] The example 3 of manufacture of the oleophilic component which microencapsulated [M-3] azobisisobutironitoriru was made into the initiator, and was agitated 70 degrees C in the toluene solvent for 3 hours, and styrene, glycidyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, and methyl methacrylate (mole ratio; 1:2:0.5:1) were copolymerized. It reacted until it carried out BTMAC as two mols of acrylic acids, and a catalyst, it carried out little addition of the t-butyl hydroquinone as a stabilizer at this reaction mixture and it became impossible for the epoxy group to have detected substantially.

[0086] Next, 0.3 mols of 2-acryloyloxyethyl isocyanates were added, after reacting until it becomes impossible to have detected the isocyanate radical, the whole reaction mixture was supplied to a lot of ethyl alcohol, and the polymer was deposited. This was filtered, ethyl acetate washed the filtration object, and the low-molecular component was removed. After having added polymers [ in the condition of having contained the solvent in extent which shows a fluidity ] g [ 50 ] and 2, and 2-dimethoxy phenyl acetophenone 0.5g into 60 degrees C and 200g of 5% acid-treatment gelatin water solutions, having carried out emulsification distribution, adding the carboxymethyl-cellulose water solution (whenever [ etherification ] 0.6, average degree of polymerization 160) 5% in the place where the magnitude of an oil droplet became an average of 3 micrometers and making it pH5.5, it cooled at 10 degrees C. Formalin 12g was added 10%, caustic alkali of sodium adjusted to pH10 10%, and microcapsule;M-3 (mean particle diameter: 3.2 micrometers) of a reactant oleophilic component and photoreaction initiator content was obtained.

[0087] The example 4 of manufacture of the oleophilic component which microencapsulated [M-4] After dissolving in 80g of ethyl acetate and agitating 3, the 3'-dimethyl biphenyl -4, 4'-diisocyanate 13.2g, and 2-hydroxyethyl acrylate 5.9g and 50-degree C dibutyltin dilaurate 0.05g of a catalyst for 15 minutes, the compound which reacts for 2 hours and has 70 degrees C of acrylic radicals and isocyanate radicals in the same molecule was compounded. Subsequently, it 2---dimethoxy---2---phenyl-acetophenone-0.38-gr-added, 2 and after carrying out the mixed dissolution, the solvent was distilled off, and the vacuum drying was carried out further. The mortar ground the obtained solidification object, it added [ object / this / solidification ] mostly into this with 5% water / ethanol (5.5/2.5-fold quantitative ratio) solution of the polyvinyl alcohol of tales doses, and alumina balls, and the shaking and the oleophilic component M-4 which ground and microencapsulated were prepared with the paint shaker for 1 hour. The average size of a primary particulate material was 0.9 micrometers.

[0088] On the polyester base material with a thickness of 180 micrometers with which example 1 urethane system adhesives are applied, the dope of the following presentation which was beforehand distributed with for [ bottom of room temperature / sufficient ] 30 minutes with the paint shaker and which carried out after degassing was applied by the blade coating machine.

Hydrophilic polymer ;P -one (15% solid content) : The 12.0 sections Microcapsule : [ M-1 (20% solid content) : ] The 6.0 sections azobisisobutironitoriru: The 1.0 sections 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone : The 0.3 sections Calcium carbonate : 0.8 section zinc stearate: The 0.5 sections Water: By 18.7 \*\*\*\*\*, it was air-dry for 30 minutes, and in the vacuum dryer, dried for 3 hours, then performed calender processing, it was made to dry to serve both as 50 more degrees C and a 4-hour reaction, and 30 degrees C of lithography original editions were obtained.

[0089] The printing image was printed by the printer (platemaking equipment) of thermal head (Toshiba make TPH-293R7) loading which connected this original edition with the electronic typesetting machine, and it engraved, without having carried out UV irradiation of the whole surface, and developing it after that, with a chemical lamp (lambdamax.365nm, UV reinforcement; 5mW/(square centimeter)). This version was trimmed in the predetermined dimension, the offset press (the HAMADA PRINTING PRESS CO., LTD. make, HAMADA611XL, hard blanket use) was equipped, and it printed to paper of fine quality (what the used ink diluted the etching solution BSD offset ink new rubber Japanese ink gold and with dirty processing, and diluted dampening water 50 times with water was used). Even if it passes over the 20,000 sections, there is no greasing, and the image section has also been printed vividly.

[0090] In the dope presentation of example 2 example 1, the hydrophilic polymer P-1 was changed into P-3, the microcapsule was changed into M-3 from M-1, the further following addition was added, and also it was operated like the example 1, the lithography original edition was obtained, and platemaking and printing were performed. Trimethylol propane: The 2.0 sections 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino fluoran (2.5 micrometers of 40% mean diameters of solid content): The 2.0 sections Bisphenol A dispersion liquid (30% of solid content, mean diameter 2.5 micrometers): It was coloring black and the image section of the printing version which carried out UV irradiation like the example 1 after 10.0 section printing, and was engraved without all development was easy proof comparison. As a result of printing, there is neither 30,000 section past \*\* nor a greasing, and it has printed.

[0091] The aluminum base material and the following dope presentation by which electrolytic polishing was carried out instead of the example 3 polyester base material were used, and also it applied like the example 1, and for 30 minutes, after the air dried, it was made to react for 8 hours, the Taira version original edition was manufactured, and 60 degrees C was engraved and printed like the example 1 in the vacuum dryer.

Hydrophilic polymer ;P -two (20% solid content) : The 12.5 sections Glycerol tris anhydrotrimellitate : The 0.2 sections Microcapsule M-2 (20% solid content) : The 7.0 sections 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone : The

1.0 sections Hydrated halloysite : The 1-0 section Octadecanamide : The 1.0 sections 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran : (40% mean particle diameter of 2.5 micrometers of solid content) The 2.0 sections Bisphenol A dispersion liquid : (30% of solid content, mean particle diameter 2.5 micrometers) The 10.0 section Water: Even if the visible \*\*\*\* of the image section of the version obtained without the 18.5 section development process was also good and it passed over the 10,000 sections, clear printed matter [ be / no greasing ] was obtained.

[0092] The dope of the following presentation was applied using the blade coating machine on the aluminum base material by which example 4 electrolytic polishing was carried out.

[0093]

Hydrophilic polymer :P 15% toluene solution of -4 : The 12.0 sections The mask was carried out with sodium hydrogen sulfite. Hexamethylene di-isocyanate derivative : The 0.25 sections Microcapsule; [ M-1 (99% of solid content) : ] the 1.2 sections (2-acryloyloxyethyl) (4-benzoyl benzyl) dimethyl — bromination Ammonium The 0.1 sections Kaolin: The 5.0 sections Toluene: After 18.0 section spreading, for 30 minutes, after being air-dry, it was made to dry and react for 4 hours, and the 55 degrees C of the Taira version negatives were obtained in the vacuum dryer. When platemaking and printing are performed like an example 1, even if it passes over the 20,000 section, there is no greasing, and the printed matter of a clear image was obtained.

[0094] The Taira version original edition was obtained similarly except having added the following component to the dope presentation of example 5 example 2.

Nitrocellulose (whenever [ nitrification ] 1.8) When 0.5 section platemaking printing and printing were performed, compared with the example 2, the printed matter of operation 2 and this level was obtained with the impression energy of 70 percent.

[0095] gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane was applied to one side of an aluminum sheet with a thickness of 200 micrometers which degreased with example 6 alkali, and 50 degrees C of dopes of the following presentation were applied to the base material [ KYUA / for 1 hour / base material ] by the blade coating machine.

Hydrophilic binder polymer P-5 (15% solid content) : The 5.0 sections Oleophilic component M-4 (15% solid content) which microencapsulated : The 25.0 sections azobisisobutyronitrile: The 0.5 sections KIP-103 (the Mitsui Toatsu Chemicals make, phthalocyanine system coloring matter) : The 0.03 sections Partial saponification polyvinyl alcohol (5% solid content) : The 10.0 section Water: The 16.0 sections [0096] Subsequently, for 30 minutes, it served as the reaction for 3 hours, and dried at 50 degrees after the air dried, and the lithography original edition with a spreading thickness of an average of 4 micrometers was obtained. Heat printing of the printing image was carried out by the printer of 1W semiconductor laser component loading which connected this original edition with electronic typesetting equipment, subsequently the whole version surface was irradiated for 1 minute with the high pressure mercury vapor lamp not through the development process, and the printing version was obtained. When this version was trimmed and having been printed like the example 1, the printed matter stabilized even if it passed over the 50,000 sections was obtained.

[0097] Tales-doses addition of the wax with a mean particle diameter of 1.0 micrometers which does not have a reactant radical was carried out instead of using a microcapsule M-1 in example of comparison 1 example 1, and also the completely same dope presentation was prepared, and like the example 1, it applied and platemaking-printed and printed. Consequently, the image section of per 600 sections to printed matter is skip \*\*\*\*\*.

[0098] Except having carried out tales-doses use of the microcapsule which encapsulated methyl methacrylate-styrene-diethylene-glycol dimethacrylate system micro gel (0.5 micrometers of mean diameters, reactant functional-group non-containing type) by the coacervation method with acid gelatin instead of example of comparison 2 microcapsule M-1, the Taira version original edition was created like the example 1 by the same dope presentation as an example 1, and platemaking printing and printing were performed. Consequently, the image section of a hit to printed matter which passed over the 2000 sections is skip \*\*\*\*\*. When printing was interrupted, the ink of a version was wiped away carefully and the part of a skip was observed by SEM, the concave of capsule size was accepted. As for the place without a skip, this phenomenon was not accepted.

[0099] In example of comparison 3 example 3, except not using glycerol tris anhydrotrimellitate, the dope of the completely same presentation was used, it applied and dried and the Taira version original edition was obtained. When printed and printed like the example 1, the greasing was carried out from the four to 500 section, and a part of non-image section equivalent field of a version had begun exfoliation.

[0100] In example of comparison 4 example 1, a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone was not added, and also the same dope presentation was completely prepared, and the original edition was prepared, without performing and carrying out UV irradiation of spreading and the printing. When this was trimmed and having been printed like the example 1, it turned out that the print durability of the image section is inferior in the ink of the image section at the beginning of a skip compared with an example 1 from the hit which passed over the 14,000 sections.

[0101]

[Effect of the Invention] Since the non-image section is formed by the hydrophilic polymer in this invention, development becomes unnecessary at a platemaking process, and since activities, such as management of a developer and proper processing of waste fluid, are not needed, working efficiency and cost reduction are measured. It compares for [ for which platemaking equipment naturally also needs development ] plates, and equipment size becomes compact, and although required, since a device becomes simple, precision can also design an equipment price low.

[0102] Furthermore, three-dimensions bridge formation of the hydrophilic polymer of the non-image section is carried out, and the oleophilic component of the image section is being fixed by the chemical bond. Since the

reaction of an oleophilic component is further promoted by activity beam-of-light exposure after thermal reaction and the reinforcement of the image section will become quite strong, as compared with the existing CPT version, in print durability, it is markedly alike and excels. It became a \*\*\*\*\* thing to practical use also as a plate for full-scale printings, such as not only the inplant printing centering on mere in-house printing but newspaper rotation printing, form printing, etc.

[0103] Also in the case of thermal head printing of a contact printing method, furthermore, since an oleophilic component be microencapsulate, and it exist between hydrophilic polymers and the reaction of an after [ capsule destruction ] oleophilic component itself can also be carry out with heat, unlike the sensible heat Taira version which melt the conventional wax and be make into the image section, it be press down by the minimum, the cleaning frequency of the thermal head at the time of platemaking decrease sharply, and platemaking workability of the affix to a thermal head improve sharply.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-1850

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 1/14		8808-2H		
B 4 1 C 1/055	5 0 1	8808-2H		
G 0 3 F 7/004	5 1 4			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平6-104321	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月20日	(72) 発明者	高橋 源昭 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-117589	(72) 発明者	栗原 正明 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)4月22日	(74) 代理人	弁理士 野崎 鎮也
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 新規な感熱ダイレクト平版原版とその製版方法

(57) 【要約】

【目的】 構造、サイズ、コスト的に大がかりに製版装置を必要としないで製版出来かつ現像不要な高耐刷性の感熱ダイレクト平版原版とその製版方法を提供する。

【構成】 支持体と親水層とからなる感熱ダイレクト平版印刷原版であって、該親水層が少なくともマイクロカプセル化された反応性官能基を有する親油性成分と三次元架橋された親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とから構成され、親油性成分は熱及び光反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応と光反応を共に含有する化合物である。サーマルヘッド、レーザーで印字された画像部の該カプセルが熱で破壊すると同時に親油性成分が該バインダーポリマーと反応し、この後、活性光線を印字面に照射することにより励起された光反応開始剤が引き起こす光反応性官能基の反応が進み、より堅固な画像部を形成する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応し得る反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基は熱及び光反応を反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版。

【請求項2】 光反応開始剤と親油性成分とが同一のマイクロカプセル内に存在することを特徴とする請求項1記載の感熱ダイレクト平版原版。

【請求項3】 増感剤が親水層に含有されることを特徴とする請求項1、2記載の感熱ダイレクト平版原版。

【請求項4】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応する反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基は熱及び光反応を反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版に熱モードで印字し次いで活性光線を照射することを特徴とする製版方法。

【請求項5】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版材料であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋する官能基と、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基とを有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセル破壊後親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、現像不要で耐刷性に優れた感熱ダイレクト平版原版及びその製版方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 コンピュータの普及につれ、版材構成とともに種々の平版の製版方法が提案されている。実用面からは、版下からポジ若しくはネガフィルムを作成して平版印刷原版に焼き付ける方法が一般に行われている

が、該フィルムを介することなく版下から直接製版する電子写真版や銀塩写真版、あるいは、電子組版、DTPで編集・作成された印刷画像情報を可視画像化することなく直接版材にレーザー若しくはサーマルヘッドで印字し製版する所謂コンピュータ・ツー・プレート(CTP)タイプの平版材が登場するにいたっている。これらはまだ実用化されていないが、特にCTPタイプは製版工程の合理化と短縮化、材料費節減が可能となることからCTS化が完了した新聞製作等の分野で大いに期待されている。

【0003】 かかるCTP版材としては、感光性、感熱性あるいは電気エネルギーで製版する版材が知られている。感光性タイプの版材は、有機半導体、銀塩+感光性樹脂系、高感度感光性樹脂等の材料を塗布しArレーザー、半導体レーザー等で光照射による印字を行い、引き続き現像して製版される。しかしながら、これらの版材は、その製造装置が大型かつ高価であり、版価格も従来のPS版に比べ割高である。そのため、これらの版材および製版工程は実用化には至っていない。さらに、これらは現像液の廃棄処理の問題も有する。このほか、軽印刷向けに銀塩写真版があるが、耐刷性が低いため、軽印刷のみに用いられている。

【0004】 また、電気エネルギーで製版する版材(欧州公開公報200,488号等)が知られているが、これらは、製版装置が大がかりとなり、中には印刷版胴上で製版するため汎用性に欠けるものもあった。感熱性タイプの版材は、社内印刷を始めとする軽印刷用途に幾つか開発されている。特開昭63-64747号公報、特開平1-113290号公報等には、感熱層に分散させた熱溶融樹脂および熱可塑性樹脂を熱印字により溶融し、加熱部を親水性から親油性に変化させる版材が、米国特許公報4,034,183、同4,063,949には、支持体上に設けられた親水性ポリマーをレーザー照射し親水性基を無くし親油性に転換させる版材が各々開示されている。

【0005】 またマイクロカプセル化された熱溶融物質を支持体に塗布し、加熱部を親油性に変化させるタイプ(特開平3-108588号公報)、熱溶融物質をマイクロカプセル化した上でシリコン樹脂とともに塗布し、加熱部を親油性に変化させ、湿し水無しで印刷するタイプ(特開平5-8575号公報)が知られている。しかし、マイクロカプセル化された熱溶融物質はいずれも反応性を有しない。親水性表面を有する支持体上に活性水素含有バインダーポリマーと共にブロックイソシアネートを親油性成分として用い、印字後、非印字部分を洗浄除去するタイプ(特開昭62-164596号公報、同62-164049号公報)、上層の熱溶融層を穿孔し、下層の親水層(または親油層)を露出するタイプ(特開平3-53991号公報等)といった版材とその製版方法も公知である。

【0006】一方、支持体上に油性物質を加熱して親水性表面に転写するタイプ（米国特許公報3,964,389、特開平1-209135号公報、同3-53991号公報等）、加えて、ポリオレフィンのシートにスルホン酸基を導入しサーマルヘッドで印字しスルホン酸基の表面濃度を低下させ画像部を形成する版材料も公知である（米国特許公報4,965,322）。

【0007】さらに、ダイレクト型平版印刷材料の一つに、親水層の表面に画像部をインキジェットやトナー転写等の外的手段で形成する直描型平版材料があるが、この中にマイクロカプセル化した非反応性の熱溶融性物質を塗布し、加熱印字でトナー受理層を設ける直描型の版材も知られている（特開昭62-1587号公報）。形成されたトナー受理層に親油性のトナー等を固着して初めて印刷版となるものであり、印字後、画像部が形成されるのではない。これら従来の感熱性平版印刷用の版材は、何れも耐刷力に乏しいか親油性に乏しいため、用途に限定があり、また多くはその製版工程においてウェット現像を要するものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上の通り、先行する技術は、版性能、製版装置、製版作業性、あるいは版材や製版、装置のコストの点で商業レベルでの実施上には問題があった。そこで本発明は、従来のダイレクト型オフセット版材の上記問題点を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、高耐刷性、高寸法精度の平版印刷版が得られる平版印刷原版を低価格で供給することである。さらに別の目的は、製版工程において、現像液などの廃棄物処理の必要な現像工程がなく、専用の大掛りかつ高価な製版装置を用いなくとも製版出来る平版印刷原版を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応し得る反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基は熱及び光反応を反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物である感熱ダイレクト平版原版に係わる。

【0010】又、本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成する官能基を有してお

り、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応しうる反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基は熱及び光反応を反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版に熱モードで印字し次いで活性光線を照射する製版方法に係わる。

【0011】さらに本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版材料であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋しうる官能基と、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基とを有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセル破壊後親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版材料に係わる。

【0012】本発明の感熱ダイレクト平版原版において、親水性バインダーポリマーは、インキを撥き非画像部を構成するが、三次元架橋構造を有していることが必要である。三次元架橋構造とすることで、親水層は、湿し水で膨潤することなく、支持体との接着強度や親水層の機械的物性を維持し、高い耐刷性を示す。三次元架橋構造は製版前に形成されているか、印字と同時に或いは印字後に形成されればよい。取扱い時の傷付け防止、およびサーマルヘッドで印字する場合、熱溶融した親水層成分のサーマルヘッドへの付着を防止する観点からは、製版前に三次元架橋構造を形成し終えているのが好ましい。製版前に親水性バインダーポリマーが三次元架橋構造をとっていないものも、平版材料として用いることができる。

【0013】本発明でいう三次元架橋構造を有する親水性バインダーポリマーとは、炭素-炭素結合から構成されたポリマーに側鎖として、カルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種類以上かつ複数個含有する網目化されたポリマー、または炭素原子、炭素-炭素結合の何れかが、少なくとも一種以上の酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子で連結されたポリマー若しくはその側鎖にカルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種類以上かつ複数個含有する網目化されたポリマーであり、。

【0014】具体的には、ポリ（メタ）アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ（メタ）アクリル酸系、ポリ（メタ）アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系或いはそ

の複合系等のポリマーが例示出来る。中でも、セグメントの側鎖に水酸基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、アミノ基またはそのハロゲン化水素塩、スルホン酸基またはそのアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミド基のいずれかをまたはこれらを組み合わせたものを繰り返し有するもの、さらにこれらの親水性官能基と主鎖セグメントの一部にポリオキシエチレン基を重ね有するものは親水性が高く好ましい。これらに加えて親水性バインダーポリマーの主鎖若しくは側鎖にウレタン結合若しくはウレア結合を有するものは親水性のみならず非画像部の耐刷性も向上するのでさらに好ましい。

【0015】上記の親水性官能基のポリマー中の割合は、前述の主鎖セグメントの種類と使用する親水性官能基の種類により、それぞれの試料について次に記載する方法で実験的に適宜求めていけばよい。すなわち、本発明の親水性バインダーポリマーの親水性は、支持体上に架橋した親水性バインダーポリマーを実施例に記載する印刷試験を行い、印刷用紙へのインキの付着の有無、あるいは、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差（例えば、大日本スクリーン製造（株）製、反射濃度計DM400で測定）で評価するか、水-ケロシンを用いた水中油滴法接触角測定法（例えば、協和界面科学製接触角計、型式CA-A）でケロシンが試料に付着するか否かで評価する。

【0016】前者の方法で評価する場合、肉眼で観察し、インキ汚れが認められなければ可、認められれば不可とするか、印刷後の非画像部の用紙反射濃度と印刷前の用紙反射濃度との差が0.02以下を可、0.02を越える場合を不可とする。後者の方法で評価する場合、新聞印刷のように低粘度インキを使用する印刷版向けには、試料の該接触角が約150度より大きいことが必要であり、さらには160度以上が好ましい。印刷前に練ってから使用する高粘度インキを使用する印刷版向けには、約135度より大きいことが必要である。

【0017】本発明の親水性バインダーポリマーは必要に応じ、後述する種々のその他の成分を含んでよい。本発明の三次元架橋された親水性バインダーポリマーの具体例を以下に例示する。

【0018】（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコー

ルモノ（メタ）アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の水酸基、カルボキシル基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、リン酸あるいはその塩、アミド基、アミノ基、エーテル基といった親水性基を有する親水性モノマーの中から少なくとも一種を用いて親水性ホモ若しくはコポリマーを合成する。

【0019】親水性ポリマー中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基或いはその塩、エポキシ基といった官能基を有する親水性バインダーポリマーは、これらの官能基を利用し、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基等のエチレン付加重合性不飽和基或いはシンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、p-フェニレンジアクリレート基等の環形成基を導入した不飽和基含有ポリマーを得る。これに、必要により、該不飽和基と共重合し得る単官能、多官能モノマーと後述の重合開始剤と後述の他の成分とを加え、適当な溶媒に溶解し、ドーブを調整する。これを支持体上にコーティングし乾燥後或いは乾燥を兼ねて三次元架橋させる。

【0020】水酸基、アミノ基、カルボキシル基といった活性水素を含有する親水性バインダーポリマーは、イソシアネート化合物或いはブロックポリイソシアネート化合物および後述の他の成分と共に上記の活性水素非含有溶剤中に添加しドーブを調合し支持体に塗布し乾燥後或いは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。

【0021】親水性バインダーポリマーの共重合成分にグリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基、（メタ）アクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマーを併用することができる。グリシジル基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、1,2-エタンジカルボン酸、アジピン酸といった $\alpha$ , $\omega$ -アルカン若しくはアルケンジカルボン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、1,2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 $\alpha$ , $\omega$ -ビス（3-アミノプロピル）-ポリエチレングリコールエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオリゴアルキレンまたはポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物を用い、これらとの開環反応を利用して三次元架橋出来る。

【0022】カルボキシル基、アミノ基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、エチレンまたはプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物を用いたエポキシ開環反応等を利用して三次元架橋することが出来る。

【0023】セルロース誘導体などの多糖類やポリビニルアルコールあるいはその部分鹸化物、グリシドールホモ若しくはコポリマー若しくはこれらをベースとした親水性バインダーポリマーは、これらが含有する水酸基を利用し、前述の架橋反応し得る官能基を導入し、前述の方法で三次元架橋構造をもたすことが出来る。

【0024】ポリオキシエチレングリコール等の水酸基またはアミノ基をポリマー末端に含有するポリオールあるいはポリアミンと2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成した親水性ポリウレタン前駆体に、エチレン付加重合性不飽和基あるいは環形成基を導入したポリマーを用い前述の方法で三次元架橋できる。

【0025】合成された親水性ポリウレタン前駆体が、イソシアネート基末端を有する場合は、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、桂皮酸、桂皮アルコール等の活性水素を有する化合物と、または、水酸基あるいはアミノ基末端を有する場合は、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどと反応させる。

【0026】多塩基酸とポリオールや多塩基酸とポリアミンとを塗布後、加熱により三次元架橋化させたり、カゼイン、グルー、ゼラチン等の水溶性コロイド形成化合物を加熱により三次元架橋させて網目構造を有する親水性バインダーポリマーを形成してもよい。

【0027】さらに、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールといった水酸基含有モノマーやアリルアミンから合成したホモもしくはコポリマー、部分鹸化ポリビニルアルコール、セルロース誘導体といった多糖類、グリシドールホモ若しくはコポリマー等の、水酸基、アミノ基含有親水性ポリマーと一分子中に二個以上の酸無水基を有する多塩基酸無水物との反応で三次元架橋した親水性バインダーポリマーを形成する方法もある。

【0028】多塩基酸無水物としては、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリアンヒドロトリメリテート、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等を例示できる。

【0029】末端にイソシアネート基を残したポリウレ

タンとポリアミン或いはポリオール等の活性水素含有化合物と後述の他の成分とを溶剤中に溶解若しくは分散させ支持体に塗布して溶剤を除去した後、マイクロカプセルが破壊しない温度でキュアリングし三次元架橋させることも出来る。この場合、親水性はポリウレタン若しくは活性水素含有化合物のいずれか若しくは両方のセグメント、側鎖に親水性官能基を導入することにより付与すればよい。親水性を発現するセグメント、官能基としては上記記載の中から適宜選択すればよい。

【0030】使用することの出来るポリイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等が例示できる。

【0031】塗布工程前後のハンドリング時、イソシアネート基が変化するのを防ぐことを目的に、イソシアネート基を公知の方法でブロック化(マスク化)しておくのが好ましい場合もある。たとえば、岩田敬治著「プラスチック材料講座②ポリウレタン樹脂」日刊工業新聞社刊(1974)、頁51-52、岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(1987)、頁98、419、423、499、等に従い、酸性亜硫酸ナトリウム、芳香族2級アミン、3級アルコール、アミド、フェノール、ラクタム、複素環化合物、ケトオキシム等が使用できる。イソシアネート再生温度が低温であって親水性のものが好ましく、例えば酸性亜硫酸ナトリウムがあげられる。

【0032】前述の非ブロック化或いはブロック化ポリイソシアネートの何れかに付加重合性不飽和基を導入し、架橋の強化や親油性成分との反応に利用してもよい。架橋間平均分子量等架橋度の程度は、使用するセグメントの種類、会合性官能基の種類と量等により異なるが、要求される耐刷性に応じ決めていけばよい。通常、架橋間平均分子量は500~5万の範囲で設定される。500より短いとかえって脆くなる傾向があり、5万より長いと湿し水で膨潤し耐刷性が損なわれるので好ましくない場合もある。耐刷性、親水性のバランス上、800~3万さらには1000~1万程度が実用的である。本発明の親水性バインダーポリマーは、下記の単官能モノマー、多官能モノマーを併用させてもよい。

【0033】具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)、加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会(1985)、赤松清監修「新・感光性樹脂の実験技術」シーエムシー、頁102-14

5、(1987)等に記載されているN、N'-メチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、パラステレンスルホン酸とその塩、

【0034】メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量600)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(PPG数平均分子量400)、

【0035】2、2-ビス[4-(メタクリロキシエチル)フェニル]プロパン、2、2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2、2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパンまたはそのアクリレート体、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1、3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、

【0036】テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラフルフリル(メタ)アクリレート、ベン

ジル(メタ)アクリレート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、N-フェニルマレイミド、N-(メタ)アクリルオキシコハク酸イミド、N-ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素等がある。

【0037】本発明の親水性バインダーポリマーは、マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合する官能基を有している必要がある。両者が化学結合することによって、高い耐刷性を得られる。耐刷性を向上させるためには、前記化学結合が三次元架橋構造をとることが好ましい。マイクロカプセル中の親油性成分と三次元架橋された親水性バインダーポリマーとを反応させるためには、後述する親油性成分の反応性官能基に合わせそれと反応する官能基を親水性バインダーポリマーの共重合モノマー中に導入するか、ポリマー合成後導入すればよい。反応速度の速い反応が好ましく、例えば、不飽和基の付加重合反応、イソシアネート基と活性水素との反応であるウレタン化反応、尿素化反応、アミノ基とエポキシ基との反応が適用出来る。この他、カルボキシル基、水酸基とエポキシ基の反応、酸無水基と水酸基、アミノ基、イミノ基との反応等の開環付加反応や不飽和基とチオールとの付加反応も使用出来る。

【0038】親水性バインダーポリマーの三次元架橋反応をエチレン付加重合性不飽和基を用いて行うときは、公知の光重合開始剤若しくは熱重合開始剤を用いることが反応効率上好ましい。

【0039】光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、キサントン、チオキサントン、クロロキサントン、アセトフェノン、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2、2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3、4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン、メソクロライド、1-フェニル-1、2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、

【0040】ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィドジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフ

イド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバメイトキノキサリン、1, 3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム等が例示できる。これらの中から、製造工程で用いる光源の波長領域に吸収を持ち、ドーブを調合する際使用する溶媒に溶解若しくは分散するものを適宜選択すればよい。通常、使用する溶媒に溶解するものが反応効率が高く好ましい。

【0041】光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。この開始剤を用いるときは、架橋反応種としてエポキシ基も併用できる。前述のエポキシ基含有化合物を架橋剤もしくは、親水性バインダーポリマーとして用いるか、親水性バインダーポリマーにエポキシ基を導入すればよい。光二量化反応の場合、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等、該反応に一般的によく知られた各種増感剤も使用できる。上記以外にも、徳丸克巳他著「増感剤」、2章、4章、講談社刊（1987）、加藤清規著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊、頁62-147（1989）、ファインケミカル、Vol. 20 No. 4、16（1991）に記載されている公知の重合開始剤も使用できる。

【0042】添加量は、ドーブ中の溶媒を除いた有効成分に対し、0.01%~20重量%の範囲で使用できる。0.01重量%より少ないと光開始剤の効果が発揮されず、20%重量より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良となり所望する耐刷力を発揮することが出来なくなることがある。実用的には0.1~10重量%の範囲で開始剤としての効果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。照射光源としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ等公知のものが使用できる。照射光源からの熱がカプセル破壊の恐れがある場合、冷却しながら照射する必要がある。

【0043】熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2, 2-アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム等の過酸化化合物、アゾ化合物、レドックス開始剤といった公知のものが使用できる。使用に際しては、マイクロカプセルを破壊する温度或いは親油性成分の熱重合反応開始剤として使用する後述の熱重合開始剤の分解温度の低い方よりさらに低温で反応させなければならない。従って、光重合法に比べ低温でドーブ調合、塗布を行う必要がある。熱重合開始剤の使用量は、ドーブ溶媒を除いた成分に対し、0.01~10重量%の範囲がよい。0.01重量%より少ないと硬化時間が長くなりすぎ、10重量%より多いとドーブ調合中に生じる熱重合開始剤の分解によりゲル化が起こることがある。効果と取扱性を考慮すると、好ましくは、0.1~5重量%である。

【0044】本発明の親油性成分は親水性バインダーポリマーと熱反応し得る反応性官能基を有するものであり、該反応性官能基が熱反応しか行わない官能基である場合はさらに少なくとも1個の光反応性官能基を有しているものである。親水性バインダーポリマーと熱反応し得る反応性官能基は親水性バインダーポリマーのところに記載した熱反応性官能基の中から選択すればよい。これらの反応性官能基を除く分子構成種は硬化したものが親油性を示すものであれば特に限定されるものではない。

【0045】該反応性官能基の内、熱開始反応、光開始反応とも行うものとしてはエチレン付加重合性不飽和基、エポキシ基がある。光開始反応しか行わない官能基としては、光二量化反応で環形成し得る炭素-炭素不飽和基がある。熱反応のみ行う反応性官能基の組合せ例として、カルボキシル基、水酸基、アミノ基とエポキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基とイソシアネート基、水酸基、アミノ基と酸無水物との組合せ等がある。従って、熱反応のみ行う反応性官能基を親油性成分に導入する場合は、上記光開始反応も行う反応性官能基を併用すればよい。

【0046】具体的には、前述のポリイソシアネート化合物中の一部のイソシアネート基と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ若しくはジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等の水酸基、カルボキシル基等の活性水素含有単官能または多官能（メタ）アクリレート化合物との付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、前述の多官能グリシジル化合物中の一部のグリシジル基と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、

【0047】グリセロールモノ若しくはジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等の水酸基、カルボキシル基等の活性水素含有単官能または多官能（メタ）アクリレート化合物との付加体、前述の多塩基酸無水物中の一部の酸無水基と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ若しくはジ（メタ）アクリレート等の水酸基含有単官能または多官能（メタ）アクリレート化合物との付加体等が例示できる。

【0048】熱反応、光反応とも行う親油性成分のより具体例として、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメ

チルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N' - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N' - ジメチルアミノネオペンチル (メタ) アクリレート、N - ビニル - 2 ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルミド、パラスチレンスルホン酸とその塩、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート (PEG の数平均分子量 400)、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート (PEG の数平均分子量 1000)、

【0049】ブトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (PEG の数平均分子量 400)、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (PEG の数平均分子量 600)、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (PEG の数平均分子量 1000)、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート (PPG 数平均分子量 400)、

【0050】2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパンまたはそのアクリレート体、 $\beta$  - (メタ) アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$  - (メタ) アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、

【0051】ステアリル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラフルフリル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、モノ (2 - アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ (メタ) アクリレー

ト、トリス (2 - アクリロキシエチル) イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリルモノマー類或いはこれらと単官能 (メタ) アクリレートとの組合せ、さらには前述の親水性基を含有する (メタ) アクリレートモノマーとの組合せ；N - フェニルマレイミド、N - (メタ) アクリルオキシコハク酸イミド、N - ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル化合物或いはこれらと単官能アリル化合物との組合せ、

【0052】さらには、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基等の反応性基を利用してエチレン付加重合性不飽和基やエポキシ基をポリマー分子両末端に含有する 1, 2 - ポリブタジエン、1, 4 - ポリブタジエン、水添加 1, 2 - ポリブタジエン、イソプレン等の液状ゴム；ウレタン (メタ) アクリレート；水酸基、カルボキシル基、アミノ基等を利用して、エチレン付加重合性不飽和基、エポキシ基が導入された反応性ワックス；プロピレングリコール ジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコール ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン トリグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物等が使用できる。

【0053】光二量化反応のみを行う反応性官能基の例として、シンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、p - フェニレンジアクリレート基等が例示できる。これらの中でも、(メタ) アクリル基とイソシアネート基の組み合わせ、(メタ) アクリル基とグリシジル基との組み合わせ化合物、熱・光両方で反応する官能基を有する化合物が親水性パイダーポリマーとの反応が速やかに進行し、さらに親油性成分同志反応できるので好ましい。これらの親油性成分は室温で固体状、液体状何れでもよい。

【0054】親油性成分のカプセル化は、例えば経営開発センター経営教育部編「マイクロカプセル化の新技術とその用途開発・応用実例」経営開発センター出版部刊 (1978) 記載の公知の方法に従い、界面重合法、in-situ法、コンプレックスコアセルベート法、有機溶液系からの相分離法等により行うことが出来る。中でも、界面重合法、in-situ法が比較的多くの芯物質のカプセル化が行いやすく好ましい。親油性成分とは異なる材料でカプセル化してもよい。本発明でいうカプセル化は、室温で固体のポリイソシアネート化合物を微粉末化し微粒子表面を前記ブロック化剤でブロック化し周囲の活性水素と室温で反応出来ないようにする方法も含む。何れにしろ印字の際の熱でカプセル内の親油性成分がカプセル外に放出され、最初のカプセルの形態が

破壊されることが必要である。例えば、カプセル壁の膨張、圧縮、溶解、化学分解により、親油性成分が放出されたり、カプセルの該壁材が膨張することにより密度が低下し親油性成分が壁材層を透過して放出される場合等がある。

【0055】カプセル外殻表面は、マイクロカプセルが親水層に含有された状態で印刷した際に、非画像部の地汚れが発生しなければ特に限定されるものではないが、親水性であることが好ましい。マイクロカプセルのサイズは、平均10 $\mu$ m以下、高解像力の用途には平均5 $\mu$ m以下が好ましい。カプセル全体に対する親油性成分の割合が低すぎると画像形成効率が低下するので平均0.01 $\mu$ m以上であることが好ましい。

【0056】マイクロカプセル化された親油性成分の使用量は印刷用途毎の必要とされる耐刷性に応じて決めるとよい。通常は、マイクロカプセル/親水性バインダーポリマー重量比率が1/20~10/1の範囲、さらには感度、耐刷性の観点からは、1/15~5/1の範囲で使用するのが好ましい。

【0057】本発明には熱印字後に形成される画像部の親油性成分の反応度を高める目的で光反応開始剤を使用する。該開始剤は親油性成分中に含まれる光反応性の官能基の反応を活性光線照射により進行させる。熱印字前に活性光線を照射してもマイクロカプセルが破壊していないので画像部が形成されておらず、上記目的を達成出来ず意味がない。熱印字後活性光線を照射による画像部の親油性成分の反応度を高めることにより、画像部の耐刷性を大幅に向上することが可能となる。

【0058】かかる光反応開始剤としては、次の公知の化合物が例示出来る。ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-エチルアントラキノ、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-プロピオフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-(O-ベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、ジ-n-ブチルスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、

【0059】ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィド、ジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバマイト、キノキサリン、1,3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウ

ム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン、メソクロライド等がある。

【0060】さらに光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。上記以外にも多くの公知の重合開始剤が使用出来、それらは例えば、徳丸克己他著「増感剤」講談社刊(1987)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)等の成書、ファインケミカル、Vol.20 No.4、16(1991)等の雑誌に記載されている。添加量はドープ中の溶媒を除いた有効成分に対し、0.01wt%~20wt%の範囲で使用できる。0.01wt%より少ないと光開始剤の効果が発揮されない、また20wt%より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良となり所望する耐刷力を発揮することが出来なくなるケースが見られたので好ましくない。実用的には0.1wt%~10wt%の範囲で開始剤としての効果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。

【0061】該光反応開始剤は親油性成分と同一のマイクロカプセル中に包含させるか、親水層中に分散させるか何れでもよいが、効率良く光反応をさせるには親油性成分と同一のマイクロカプセル中に包含させるのが好ましい。もし、包含させることで親油性成分の貯蔵安定性が低下する場合は、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール、パラメトキシフェノール等の公知のフェノール系熱安定剤を併用するか、親油性成分を包むマイクロカプセルより小さい径のマイクロカプセルに一旦包み、親油性成分のマイクロカプセル化時に親油性成分と一緒に混合しカプセル-イン-カプセルの形態で使うことができる。

【0062】もし、親水性バインダーポリマーの三次元架橋反応を行う目的で、光重合開始剤を使用する場合は、親油性成分を包含するマイクロカプセル中に熱印字後の光反応を行うための該光反応開始剤を共存させないことが必要である。やむを得ず、共存させる場合は、前者の光重合開始剤の励起波長と後者の光反応開始剤の励起波長と異ならせ、さらに、照射光源の使用する発光波長もそれぞれ異ならせ、親水性バインダーポリマーの光架橋反応を行っている際、親油性成分がマイクロカプセル中で硬化するのを避けなければならない。使用する波長を異ならせるには、発光波長分布の異なる光源をそれぞれ使用するか、バンドパス フィルターの組み合わせにより異なる波長を取り出せばよい。

【0063】本発明の親水層には、他の成分として、カプセルの熱破壊促進、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの反応促進を目的としてさらに、増感剤を添加することが出来る。添加により、印字感度の高感度化、



耐刷性の向上および高速製版が可能となる。かかる増感剤として、例えばニトロセルロース等の自己酸化性物質、置換されたシクロプロパン、キュバン等高歪み化合物がある。親油性成分の重合反応触媒も増感剤として使用できる。エポキシ基の開環反応であれば第四級アンモニウム塩等の開環触媒が例示出来る。増感剤は、ドープ調合時に添加する、親油性成分のマイクロカプセル化の際に同時に包含させる、或いは支持体と親水層の間にバインダー樹脂と一緒に設ける方法がある。その使用量は用いる増感剤の効果、非画像部の耐刷性、といった観点から決めればよい。

【0064】レーザー印字の場合、用いるレーザーの発光波長領域に吸収帯を有する光-熱変換物質をさらに使用することも出来る。かかる物質としては、例えば、松岡賢著「J OEM Handbook 2 Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers」ぶんしん出版（1990）、シーエムシー編集部「90年代 機能性色素の開発と市場動向」シーエムシー（1990）第2章2.3に記載されているポリメチン系色素（シアニン色素）、フタロシアニン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、ナフトキノ、アントラキノ系色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ系分散染料、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等の染料、顔料および色素がある。

【0065】具体的には、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-2, 4-ペンタジェニリデン]-3-メチル-2, 5-シクロヘキサジェン-1-イリデン]-N, N-ジメチルアンモニウムアセテート、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-ペンテン-4-イン-1-イリデン]-2, 5-シクロヘキサジェン-1-イリデン]-N, N-ジメチルアンモニウム パークロレート、N, N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)-N-[4-[N, N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)アミノ]フェニル]-アミニウム ヘキサフルオロアンチモネート、5-アミノ-2, 3-ジシアノ-8-(4-エトキシフェニルアミノ)-1, 4-ナフトキノ、

【0066】N'-シアノ-N-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-1, 4-ナフトキノンジイミン、4, 11-ジアミノ-2-(3-メトキシブチル)-1-オキソ-3-チオキソピロロ[3, 4-b]アントラセン-5, 10-ジオン、5, 16(5H, 16H)-ジアザ-2-ブチルアミノ-10, 11-ジチアジナフト[2, 3-a:2'3'-c]-ナフタレン-1, 4-ジオン、ビス(ジクロロベンゼン-1, 2-ジチオール)ニッケル(2:1)テトラブチルアンモニウム、テトラクロロフタロシアニン アルミニウムクロライド、ポリビニルカルバゾール-2, 3-ジシアノ-5

-ニトロ-1, 4-ナフトキノ錯体等が例示出来る。

【0067】マイクロカプセルの熱破壊を促進する目的で、親油性成分と共に加熱されると気化若しくは体積膨張しやすい物質をカプセル中に親油性成分と共に入れることができる。例えば、シクロヘキサン、ジイソプロピルエーテル、エチルアセテート、1, 1, 1-トリクロロエタン、エチルメチルケトン、テトラヒドロフラン、 $\alpha$ -ブタノール、イソプロパノールといった沸点が室温より十分高く、60~100℃付近の炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素化合物がある。

【0068】印字部のみが発色する公知の感熱色素を親油性成分と併用し、印字部の可視化を計ると検版を行ないやすいので好ましい。例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランとビスフェノールAといったロイコ染料及び粉碎した顔色剤の組合せ等がある。大河原信他編「色素ハンドブック」講談社刊（1986）等の成書に開示されている感熱色素が使用できる。親水性の調整を目的として、使用する親水性バインダーポリマーおよび親油性成分と反応しない非反応性親水性ポリマーを耐刷性を損なわない範囲で親水層に添加してもよい。

【0069】サーマルヘッドで印字する場合、加熱により生ずる溶融物がサーマルヘッドに付着するのを防止する目的で溶融物の吸収剤として、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、カオリン、焼成カオリン、加水ハロイサイト、アルミナゾル、ケイソウ土、タルク等公知の化合物を添加することが出来る。さらに、版の滑り性向上、版と版とを重ねたときの密着防止を兼ね、ステアリン酸、ミリスチン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の常温固体の滑剤を親水層に少量添加することが出来る。

【0070】本発明に使用される支持体は、印刷分野に要求される性能とコストを勘案して公知の材料から選択すればよい。多色刷りといった高寸法精度が要求される場合、版胴への装着方式が金属支持体に合わせて出来上がっている印刷機で用いる場合には、アルミ、スチール製の金属支持体が好ましい。多色印刷せず高耐刷性が要求される場合はポリエステル等のプラスチック支持体、さらに低コストが要求される分野には紙、合成紙、防水樹脂ラミネート或いはコート紙支持体を使用できる。支持体と接触する材料との接着性向上のために支持体自身の表面処理を施したものを使用してもよい。かかる表面処理の例としてアルミシートの場合、各種研磨処理、陽極酸化処理があり、プラスチックシートの場合、コロナ放電処理、プラスト処理等がある。

【0071】耐刷力等必要に応じ支持体の上に接着剤層を設けることが出来る。一般的に高耐刷性を必要とする場合、接着剤層を設ける。接着剤は親水層成分と使用する支持体に合わせ選択・設計する必要がある。山田章三

郎監「接着・粘着の事典」朝倉書店刊（１９８６）、日本接着協会編「接着ハンドブック」日本工業新聞社刊（１９８０）等に記載のアクリル系、ウレタン系、セロース系、エポキシ系等接着剤が使用できる。

【００７２】本発明の感熱平版原版は、以下の方法で製造できる。上述の成分をその種類、親水性バインダーポリマーの架橋方法に従って選択した溶媒と共にペイントシェーカー、ボールミル、超音波ホモジナイザー等よく分散し、得られた塗布液（ドープ）をドクターブレード法、バーコート法、ロールコート法等で支持体上に塗布し乾燥し、感熱平版印刷材料を得る。エチレン付加重合性不飽和基を含有する成分を使用する場合、貯蔵安定性上必要ならドープ中に前述の公知の熱安定剤を０．０１～５％の範囲で添加してもよい。

【００７３】ドープ溶媒としては、水、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールといったアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンといったケトン類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールといったエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルといったエステル類、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素、*n*-ヘキサン、デカリンといった脂肪族炭化水素、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル或いはこれらの混合溶剤を使用することができる。

【００７４】さらに必要なら親水性バインダーポリマーを三次元架橋させるためにマイクロカプセルが破壊する温度より低温で追加の加熱を行なう。塗膜の厚みは数 $\mu\text{m}$ ～１００ $\mu\text{m}$ の間で任意に設定すればよい。通常は性能とコストの関係から１～１０ $\mu\text{m}$ の厚みが好ましい。表面平滑性を高める必要があれば、塗布・乾燥後、若しくは親水性バインダーポリマーの三次元架橋化反応後にカレンダー処理を行えばよい。特に高度の平滑性が必要なら塗布・乾燥後に行うのが好ましい。

【００７５】本発明の感熱平版原版を製版するには、電子組版機、ＤＴＰ、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ等で作成・編集された文書・画像をサーマルヘッド、レーザーで描画・印字し、次いで活性光線を照射するだけで現像工程は一切行わず完了する。活性光線の種類については公知の光源が使用でき、光反応開始剤または併用する該開始剤用増感剤の波長特性に合わせ選択すればよい。具体例として、ケミカルランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、殺菌線ランプ、メタルハイドランプ等々がある。なお、必要ならマイクロカプセルが破壊しない温度で追加加熱、または加熱露光をほどこしてもよい。オフセット印刷機に装着し印刷する際、必要ならば通常のエッチング処理を施してからそのまま印刷することが出来る。

【００７６】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明

するが、本発明は何らこれに限定されることはない。なお、文中、部と記してあるのは特に断りの無い限り重量部である。また、架橋間平均分子量は、反応が１００％進行したと仮定した上での、設計或いは仕込上の計算値で示してある。

【００７７】

親水性バインダーポリマーの製造例１〔Ｐ－１〕

２-ヒドロキシエチルアクリレート５．８ｇ、アクリル酸１６．２ｇ、アクリルアミド１６．０ｇ、ドデシルメルカプタン０．２ｇ、水／イソプロピルアルコール（１／１重量比）１００ｇの混合溶液を攪拌しながら７０℃に昇温した。この溶液に２，２-アゾビス（イソブチロニトリル）（以下ＡＩＢＮと略記）０．３８ｇを添加し４時間反応した。引き続き、グリシジルメタクリレート６．４ｇ、*t*-ブチルヒドロキノン０．５ｇ、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（以下ＢＴＭＡＣと略記）１ｇを加え、１３０℃で６時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマーＰ－１（ＧＰＣによる数平均分子量：１．５×１０<sup>４</sup>、架橋間平均分子量：０．８×１０<sup>３</sup>、水-ケロシン系の水中油滴法接触角：１６０度以上）を得た。

【００７８】

親水性バインダーポリマーの製造例２〔Ｐ－２〕

２-ヒドロキシエチルアクリレート５．８ｇ、アクリル酸１６．２ｇ、アクリルアミド１６．０ｇ、ドデシルメルカプタン０．２ｇ、イソプロピルアルコール／トルエン（１／１重量比）１００ｇの混合溶液を攪拌しながら７０℃に昇温した。この溶液にＡＩＢＮを０．３８ｇ添加し４時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマーＰ－２（ＧＰＣによる数平均分子量：１．７×１０<sup>４</sup>、水-ケロシン系の水中油滴法接触角：１６０°以上）を得た。

【００７９】

親水性バインダーポリマーの製造例３〔Ｐ－３〕

２-ヒドロキシエチルアクリレート５．２ｇ、アクリルアミド３．５ｇ、アクリル酸３．６ｇ、ドデシルメルカプタン０．９ｇ、水／イソプロピルアルコール（１／１重量比）１００ｇの混合溶液を反応器中で７０℃に加温した。これにＡＩＢＮを１ｇ添加し５時間反応した。引き続きグリシジルメタクリレート７．２ｇ、*t*-ブチルヒドロキノン０．５ｇ、ＢＴＭＡＣ１ｇを加え、１３０℃で６時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿、洗浄し親水性バインダーポリマーＰ－３（ＧＰＣによる数平均分子量：１．８×１０<sup>４</sup>、架橋間平均分子量：１．８×１０<sup>３</sup>、水-ケロシン系の水中油滴法接触角：１６０°以上）を得た。

【００８０】

親水性バインダーポリマーの製造例４〔Ｐ－４〕

2-ヒドロキシアクリレート58g、アクリルアミド35.5g、ドデシルメルカプタン0.9、水100gの混合溶液を反応器中で70℃に加温し、これにAIBNを1g添加し5時間反応した。次いでアセトンを加え、ポリマーを沈殿、洗浄して精製し、親水性バインダーポリマーP-4 (GPCによる数平均分子量:  $1.5 \times 10^4$ 、水-ケロシン系の水中油滴法接触角:  $160^\circ$ 以上)を得た。

#### 【0081】

親水性バインダーポリマーの製造例5 [P-5]

アクリルアミド33.8g、アクリル酸1.8g、2-ヒドロキシアクリレート11.6gとを酢酸エチル/トルエン (80/20重量比) 320gに溶解した。反応液に窒素ガスを導入し、攪拌しながら45℃に昇温し、同じ混合溶剤20gに溶かしたAIBN0.41gを添加したのち、55℃、6時間反応させた。得られたスラリー状ポリマーをろ過、洗浄を繰り返し精製した。ついで該ポリマー20gを水270gに溶解し、エアーを導入しながら80℃に昇温した。イソプロピルアルコールに溶かした重合禁止剤の2, 6-ターシャリーブチルパラクレゾール (以下、BHT) 0.4g、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシド (以下、TMB-AHO) 4.8g、グリシジルメタクリレート16.2gとを添加し、酸価がゼロになるまで4時間反応した。このポリマーを真空乾燥し親水性バインダーポリマーP-5 (GPCによる数平均分子量:  $1.9 \times 10^5$ 、架橋間平均分子量:  $1.8 \times 10^3$ 、非画像部の用紙の反射濃度: 0.01以下、水-ケロシン系の水中油滴接触角:  $160^\circ$ 以上)を得た。

【0082】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例1 [M-1]

コロネートL (日本ポリウレタン製、3官能イソシアネート) のイソシアネート基1当量分を2-ヒドロキシエチルアクリレートでキャッピングした後、脱溶剤し固体状にしたアクリル化イソシアネート化合物10gを粉碎し、水/エチルアルコール混合溶媒中に分散させ、ペイントシェーカーで振盪し平均粒径0.8 $\mu$ mの粒子表面のイソシアネート基がブロック化されたマイクロカプセルM-1を調製した。

【0083】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例2 [M-2]

スチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート (モル比: 1:2:1:1) をAIBNを開始剤にしてトルエン溶剤中で70℃、3時間攪拌し共重合した。この反応液にアクリル酸2モルと触媒としてBTMAC、安定剤として $t$ -ブチルハイドロキノンとを少量添加しエポキシ基が実質的に検出出来なくなるまで反応した。次いで、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート0.5モルを添加し、イソシアネート基が検出されなくなるまで反

応した。

【0084】その後、反応液全体を多量のエチルアルコールに投入し、ポリマーを析出させた。これを濾過し濾過物を酢酸エチルで洗浄し低分子成分を除去した。流動性を示す程度に溶剤を含有した状態のポリマー50gを、60℃、5%酸処理ゼラチン水溶液200g中に加え乳化分散し、油滴の大きさが平均3 $\mu$ mになったところで5%カルボキシメチルセルロース水溶液 (エーテル化度0.6、平均重合度160) を加え、pH5.5にした後、10℃に冷却した。10%ホルマリン12gを加え、10%苛性ソーダでpH10に調整しマイクロカプセル; M-2 (平均粒径: 2.5 $\mu$ m)を得た。

【0085】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例3 [M-3]

スチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート (モル比: 1:2:0.5:1) をAIBNを開始剤にしてトルエン溶剤中で70℃、3時間攪拌し共重合した。この反応液にアクリル酸2モルと触媒としてBTMAC、安定剤として $t$ -ブチルハイドロキノンとを少量添加しエポキシ基が実質的に検出出来なくなるまで反応した。

【0086】次に、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート0.3モルを添加し、イソシアネート基が検出できなくなるまで反応したあと反応液全体を多量のエチルアルコールに投入し、ポリマーを析出させた。これを濾過し濾過物を酢酸エチルで洗浄し低分子成分を除去した。流動性を示す程度に溶剤を含有した状態のポリマー50gと2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン0.5gとを、60℃、5%酸処理ゼラチン水溶液200g中に加え乳化分散し、油滴の大きさが平均3 $\mu$ mになったところで5%カルボキシメチルセルロース水溶液 (エーテル化度0.6、平均重合度160) を加え、pH5.5にした後、10℃に冷却した。10%ホルマリン12gを加え、10%苛性ソーダでpH10に調整し、反応性親油性成分と光反応開始剤含有のマイクロカプセル; M-3 (平均粒径: 3.2 $\mu$ m)を得た。

【0087】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例4 [M-4]

3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート13.2g、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.9gと触媒のジブチルチンジラウレート0.05gとを酢酸エチル80gに溶解し、50℃、15分間攪拌した後70℃、2時間反応しアクリル基とイソシアネート基とを同一分子中に有する化合物を合成した。次いで、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.38gr添加、混合溶解した後溶剤を留去し、さらに真空乾燥した。得られた固化物を乳鉢で粉碎し、この中に該固化物とほぼ同量のポリビニルアルコールの5%水/エタノール (5.5/2.5重量比) 溶液とアルミナボールとを加え、ペイントシェーカーで1時間振とう、

粉碎しマイクロカプセル化した親油性成分M-4を調製した。一次分散粒子の平均サイズは0.9 $\mu$ mであった。

#### 【0088】実施例1

親水性ポリマー；P-1（15%固形分）：	12.0部
マイクロカプセル：M-1（20%固形分）：	6.0部
AI BN：	1.0部
2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン：	0.3部
炭酸カルシウム：	0.8部
ステアリン酸亜鉛：	0.5部
水：	18.7部

次いで、30分間風乾し、真空乾燥機中で30℃、3時間乾燥し、次にカレンダー処理を行い、さらに50℃、4時間反応を兼ねて乾燥させ平版印刷原版を得た。

【0089】この原版を電子組版機と接続した、サーマルヘッド（東芝製 TPH-293R7）搭載の印字装置（製版装置）で印刷画像を印字し、その後でケミカルランプ（ $\lambda_{max}$ . 365nm、UV強度；5mW/平方センチメートル）で全面を紫外線照射し現像することなく製版を行なった。この版を所定の寸法にトリミングしオフセット印刷機（ハマダ印刷機械株式会社製、HAMADA611XL、ハードブランケット使用）に装着

トリメチロールプロパン：	2.0部
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン （固形分40% 平均粒径2.5 $\mu$ m）：	2.0部
ビスフェノールA分散液 （固形分30%、平均粒径2.5 $\mu$ m）：	10.0部

印字後実施例1同様紫外線照射し一切の現像なしに製版された印刷版の画像部は黒色に着色しており検版が容易であった。印刷の結果、3万部過ぎても地汚れもなく印刷出来た。

#### 【0091】実施例3

親水性ポリマー；P-2（20%固形分）：	12.5部
グリセロールトリスアンヒドトリメリテート：	0.2部
マイクロカプセルM-2（20%固形分）：	7.0部
2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン：	1.0部
加水ハロイサイト：	1.0部
ステアリン酸アミド：	1.0部
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン （固形分40% 平均粒径2.5 $\mu$ m）：	2.0部
ビスフェノールA分散液 （固形分30%、平均粒径2.5 $\mu$ m）：	10.0部
水：	18.5部

現像工程なしで得られた版は画像部の可視画性もよく、1万部を過ぎても地汚れ無く鮮明な印刷物が得られた。

#### 【0092】実施例4

親水性ポリマー；P-4の15%トルエン溶液：	12.0部
酸性亜硫酸ナトリウムでマスクされた ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体：	0.25部
マイクロカプセル；M-1（固形分99%）：	1.2部

ウレタン系接着剤が塗布してある厚み180 $\mu$ mのポリエステル支持体の上に、あらかじめペイントシェーカーで室温下30分間よく分散させたのち脱泡した下記組成のドープをブレードコーターで塗布した。

し上質紙に対し印刷した（用いたインキはBSD オフセットインキ ニューラバー 墨 ゴールド、エッチ処理あり、湿し水はエッチ液を水で50倍希釈したものを使用した）。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。

#### 【0090】実施例2

実施例1のドープ組成において、親水性ポリマーP-1をP-3に変更し、マイクロカプセルをM-1からM-3に変更し、さらに下記の添加物を加えたほかは実施例1と同様に操作し平版印刷原版を得、製版、印刷を行なった。

2.0部
2.0部
10.0部
ポリエステル支持体の代わり電解研磨されたアルミ支持体と下記ドープ組成を用いた他は実施例1同様に塗布し、30分間風乾後、真空乾燥機中で60℃、8時間反応させ、平版原版を製造し、実施例1同様製版、印刷した。

電解研磨されたアルミ支持体上に下記組成のドープをブレードコーターを用い塗布した。

#### 【0093】

12.0部
0.25部
1.2部

(2-アクリロイルオキシエチル)	(4-ベンゾイルベンジル) ジメチル臭化
アンモニウム	0. 1部
カオリン:	5. 0部
トルエン:	18. 0部

塗布後30分間、風乾したのち真空乾燥器中で55℃、4時間乾燥、反応させ平版原版を得た。実施例1同様製版、印刷を行なったところ2万部を過ぎても地汚れなく、鮮明な画像の印刷物が得られた。

ニトロセルロース (硝化度1. 8)

製版印字、印刷を行なったところ、実施例2に比べ7割の印加エネルギーで実施2と同レベルの印刷物が得られた。

#### 【0095】実施例6

親水性バインダーポリマーP-5 (15%固形分):	5. 0部
マイクロカプセル化した親油性成分M-4 (15%固形分):	25. 0部
AIBN:	0. 5部
KIP-103 (三井東圧化学製、フタロシアニン系色素):	0. 03部
部分鹸化ポリビニルアルコール (5%固形分):	10. 0部
水:	16. 0部

【0096】次いで、30分間風乾後、50度で3時間反応を兼ね乾燥し、塗布厚み平均4μmの平版印刷原版を得た。この原版を電子組版装置と接続した、1W半導体レーザー素子搭載の印字装置で印刷画像を熱印字し、次いで現像工程を経ず版全面を高圧水銀灯で1分間照射し印刷版を得た。この版をトリミングし、実施例1同様に印刷したところ、5万部を過ぎても安定した印刷物が得られた。

#### 【0097】比較例1

実施例1においてマイクロカプセルM-1を使用する代わりに反応性基を有しない平均粒径1. 0μmのワックスを同量添加した他はまったく同じドープ組成を調合し、実施例1と同様にして塗布、製版印字、印刷した。その結果、6百部あたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。

#### 【0098】比較例2

マイクロカプセルM-1の代わりに、メチルメタクリレートスチレン-ジエチレングリコールジメタクリレート系ミクロゲル (平均粒径0. 5μm、反応性官能基非含有タイプ) を酸性ゼラチンでコアセルベーション法によりカプセル化したマイクロカプセルを同量使用した以外は実施例1と同じドープ組成で実施例1同様にして平版原版を作成し、製版印字、印刷を行なった。その結果、2千部を過ぎたあたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。印刷を中断し版のインキを丁寧に拭き去り、カスレの部分のSEMで観察したところ、カプセルサイズ相当の凹が認められた。カスレのない所はかかる現象が認められなかった。

#### 【0099】比較例3

実施例3において、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテートを使用しない以外、全く同じ組成のドープを

#### 【0094】実施例5

実施例2のドープ組成に下記成分を添加した以外同様にして平版原版を得た。

0. 5部

アルカリで脱脂した厚み200μmのアルミシートの片面にγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを塗布し50℃、1時間キュアした支持体に下記の組成のドープをブレードコーターにより塗布した。

アルカリで脱脂した厚み200μmのアルミシートの片面にγ-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを塗布し50℃、1時間キュアした支持体に下記の組成のドープをブレードコーターにより塗布した。	0. 5部
--	-------

用い塗布、乾燥し平版原版を得た。実施例1と同様に印字、印刷したところ、4~5百部から地汚れし、版の非画像部相当領域の一部が剥離を始めていた。

#### 【0100】比較例4

実施例1において、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを添加しない他は全く同一のドープ組成を調合し、塗布、印字を行い、紫外線照射せずに原版を調製した。これをトリミングし実施例1同様に印刷したところ、1万4千部を過ぎたあたりから画像部のインキがカスレ始め、実施例1に比べ画像部の耐刷性が劣ることが分かった。

#### 【0101】

【発明の効果】本発明において非画像部は親水性ポリマーで形成されているため製版工程で現像が不要になり、現像液の管理、廃液の適正な処理といった作業が要らないため作業効率、コスト削減が計られる。当然製版装置も現像を必要とする版材用に比較し装置サイズがコンパクトになり、精度は要求されるものの機構が単純になるため装置価格も低く設計出来る。

【0102】さらに非画像部の親水性ポリマーは三次元架橋され、かつ画像部の親油性成分とも化学結合で固定されており、親油性成分の反応を熱反応の後さらに活性光線照射により促進しているため画像部の強度がかなり堅固なものとなるため既存のCTP版と比較し耐刷性において格段に優れており、単なる社内印刷を中心とする軽印刷だけでなく、新聞輪転印刷、フォーム印刷等本格的な印刷用の版材としても実用に供せるものになった。

【0103】さらに親油性成分はマイクロカプセル化されて親水性ポリマー間に存在しておりかつ熱でカプセル破壊後親油性成分自身反応することもできるため、従来のワックスを溶かして画像部にする感熱平版と異なり接

触印字方式のサーマルヘッド印字の場合でもサーマルヘッドへの付着物は極小に押さえられ製版時のサーマルヘ

ッドの清掃頻度が激減し製版作業性が大幅に向上する。